



HAL
open science

Nouveaux catalyseurs inspirés du site actif des hydrogénases NiFe : électro-production d'hydrogène et mécanisme catalytique

Sigolène Canaguier

► **To cite this version:**

Sigolène Canaguier. Nouveaux catalyseurs inspirés du site actif des hydrogénases NiFe : électro-production d'hydrogène et mécanisme catalytique. Chimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00447821

HAL Id: tel-00447821

<https://theses.hal.science/tel-00447821>

Submitted on 15 Jan 2010

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.

Université Joseph Fourier-Grenoble I
Ecole Doctorale de Chimie et Sciences du Vivant

THESE

présentée par
Sigolène Canaguier

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier

Spécialité : Chimie Bio-inorganique

Nouveaux catalyseurs inspirés du site actif des hydrogénases NiFe : électro-production d'hydrogène et mécanisme catalytique

Soutenue publiquement le 24 septembre 2009 devant le jury composé de :

Mme Sylviane SABO-ETIENNE, Rapporteur
M. Roger GUILARD, Rapporteur
Mme Anna PROUST, Examineur
M. Gérard BIDAN, Examineur et Président
M. Vincent ARTERO, Co-directeur de thèse
M. Marc FONTECAVE, Directeur de thèse

Travaux effectués au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux
UMR CEA-UJF-CNRS 5249, iRTSV/LCBM CEA-Grenoble

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été financé par le CEA et effectué au CEA de Grenoble au sein du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux dirigé par Marc Fontecave.

Ces trois années ont été pour moi très enrichissantes sur le plan scientifique autant que d'un point de vue humain.

Je tiens en premier lieu à remercier Marc Fontecave et Vincent Artero pour avoir si bien encadré ma thèse. Marc, merci pour m'avoir accueillie dans ton laboratoire, pour tes conseils et pour m'avoir fait confiance tout au long de ces trois ans. Vincent, je te remercie pour tout ce que nous avons pu partager au cours de ces trois années. Merci de m'avoir transmis une partie de tes immenses savoirs et savoir-faire, merci pour ta grande disponibilité, tes conseils avisés et ta franchise.

Je tiens ensuite à remercier les différentes personnes qui ont collaboré à ce travail : Martin Field et Loredana Vaccaro pour les calculs théoriques, Jacques Pécaut pour la résolution des structures cristallographiques, Colette Lebrun pour la spectroscopie de masse, Nicolas Duraffourg pour les expériences RMN en température et Laure Guettaz pour les images MEB. Je remercie mon prédécesseur Yohan Oudart d'avoir bien préparé le terrain et de m'avoir transmis le flambeau des modèles bio-inspirés! Grâce à tes résultats et à ceux de Rainer, j'ai su quoi fer dès le début, c'était nickel... Je remercie Carlo Perotto pour les résultats qu'il a obtenus sur les complexes Ni-Ru(HMB) au cours de son stage de master et qui ont été incorporés à mon manuscrit.

Je remercie également les membres de mon jury, Sylviane Sabo-Etienne, Anna Proust, Roger Guilard et Gérard Bidan, qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse avec beaucoup d'enthousiasme.

Je remercie tous les membres du labo et des équipes Biocat et CRBio en particulier dont j'ai partagé le quotidien et qui ont contribué à l'ambiance fort sympathique dans laquelle se sont déroulées ces 3 années.

Je remercie le plus sympa de tous les Bretons de Grenoble, Pascal : non, je ne prends pas un air désolé à tes blagues, plutôt un air amusé et pas seulement parce que je suis très bon public... Sans ton humour, ma vie au LCBM aurait été beaucoup moins agréable ! Je remercie Pierre, pour tous ses conseils RMN (même si ça n'était pas des rotations à l'angle magique), ses conseils en général, sa facilité à faire profiter les autres de son expérience scientifique, et pour sa générosité et sa sympathie communicatives ! J'en profite pour remercier ici Stéphanie Calmettes pour les bons moments partagés lors de ses quelques séjours grenoblois.

Merci à Florence et Emilie : ça a été un vrai plaisir de passer ces 3 ans de thèse en parallèle! Florence, merci pour nos discussions BDs et autres, merci pour les soirées/apéros/gouters-jeux chez vous ; Emilie, merci pour ton accueil au labo que tu connaissais déjà bien, merci de nous avoir fait profiter de ton super appart lors de soirées et de m'avoir souvent ramenée dans ta petite voiture ! Vous êtes mes SORs préférées...

Je remercie Pierre-André, alias Dr Jacques (comme le prénom) ou Iron Man, qui est le meilleur co-bureau qui soit, notamment parce qu'il a supporté et tenté de diminuer mon stress extérieur pendant la rédaction de mon manuscrit et la préparation de ma soutenance... Merci pour tes encouragements et ton optimisme communicatif ! Tu es tellement sympathique et généreux qu'on croirait que tu es ardéchois !

A2line, mademoiselle Leyris, je n'oublierai pas tes coups de téléphone presque quotidiens « mais où est Pierre-André ?! », nos papotages au sous-sol ainsi que ta sympathie.

Je remercie Aziz, pour son humour tellement décalé, ses interprétations personnelles des tubes de la chanson française et ses best wishes... (« prrrenez soin de vos prrroches, la vie passe trrrop vite »)

Je remercie Carlo et Claire, les brillants stagiaires de M2 enthousiastes, sympathiques et énergiques, avec qui j'ai partagé ma hotte et plein de bons moments.

Je remercie Phong, Vincent F. et Muriel, les derniers arrivés de la « H₂ team », pour les discussions scientifiques que nous avons eues.

Merci à Alexia pour sa complicité chimie parisienne et sa sympathie, Carole pour sa pêche et sa bonne humeur, Adeline pour sa spontanéité et Chantal pour sa disponibilité au labo et son aide notamment à mon pot de thèse. Merci aussi à Carine, Maïté, Eric, Fred, les 2 Simon, Silke, Cécile et Elodie, Stéphane M., Olivier, Caroline, Fab, Hamid, Etienne, Sandrine et Cathy que j'ai également eu plaisir à côtoyer. Et merci Nathalie pour ton boulot ! Je remercie aussi Stéphane T., un des derniers arrivés : merci pour tes conseils et ta sympathie. Je souhaite également remercier Christine Cavazza et Juan Fontecilla-Camps pour les discussions que nous avons eues sur les hydrogénases ainsi que Vanessa Labet pour ses éclairages DFT de dernière minute.

Enfin, je remercie Omar et Fred pour le SAV du LCBM. Merci à Aude, Florent et Cécile pour nos sommets culinaires annuels Mines-CP. Merci également à Sandra et Magali qui, en plus d'être mes amies d'enfance (!...), sont venues me soutenir le jour J.

Je terminerai en remerciant Coline, Camille, Christine et Raymond Bouit ainsi que ma famille grenobloise pour leurs accueils chaleureux ; je remercie mon frère, mes parents et Pierre-Antoine en particulier, pour me donner confiance en moi et pour leur soutien permanent.

Table des matières

<u>Abréviations et symboles</u>	5
---------------------------------------	---

INTRODUCTION	7
---------------------------	---

CHAPITRE 1

Les hydrogénases NiFe et leurs modèles 13

1	Les hydrogénases NiFe	15
1.1	Structure de l'enzyme.....	15
1.2	Activité de l'hydrogénase NiFe.....	17
1.3	Etats spectroscopiques et mécanisme catalytique	18
2	Les modèles structuraux	23
3	Les modèles fonctionnels	34
3.1	Evaluation électrochimique des performances d'un catalyseur homogène d'électroréduction de protons.....	35
3.1.1	Définition de la surtension	36
3.1.2	Méthodologie	38
3.2	Systèmes présentant une activité catalytique de production ou d'oxydation d'hydrogène.....	43
3.2.1	Complexes mononucléaires de nickel	43
3.2.2	Complexes trinucéaires contenant du nickel et du fer	49
3.2.3	Complexes dinucéaires incorporant le métal ruthénium en substitution du fer	51
4	Conclusion	60

CHAPITRE 2

Synthèse, caractérisations et propriétés catalytiques de modèles fonctionnels bio-inspirés Ni-

Ru 63

1	Une approche bio-inspirée	63
1.1	Choix des précurseurs métalliques à base de ruthénium.....	65
1.2	Choix des précurseurs métalliques à base de nickel	67
2	Les complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-RS})_2\text{RuCp}\}$	69

2.1	Synthèse	69
2.2	Caractérisation structurale et spectroscopique	71
2.2.1	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	71
2.2.2	Caractérisation par RMN	73
2.2.3	Etude de la dynamique moléculaire du complexe [Ni(xbsms)Ru(Cp)CO](PF ₆) (3(PF ₆)) en solution.....	74
2.3	Propriétés électrocatalytiques.....	79
2.3.1	Caractérisation électrochimique des complexes synthésés.....	79
2.3.2	Production électrocatalytique d'hydrogène.....	81
3	Les complexes incorporant le motif {Ni(μ -RS) ₂ RuCp*} 90	
3.1	Synthèse et caractérisations spectroscopiques	90
3.2	Caractérisation électrochimique.....	93
3.3	Propriétés électrocatalytiques.....	95
3.3.1	Mise en évidence par voltammétrie cyclique.....	95
3.3.2	Production électrocatalytique d'hydrogène.....	98
3.4	Conclusion.....	100
4	Les complexes incorporant le motif {Ni(μ -SR) ₂ Ru(HMB)} 101	
4.1	Etude des complexes [Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl] ⁺ et [Ni(xbsms)Ru(HMB)X] ²⁺ (X=H ₂ O, CH ₃ CN).....	102
4.1.1	Synthèse et caractérisations du complexe [Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl] ⁺	102
4.1.2	Synthèse et caractérisations du complexe [Ni(xbsms)Ru(HMB)X] ²⁺ (X=H ₂ O, CH ₃ CN).....	103
4.1.3	Caractérisation structurale.....	107
4.1.4	Propriétés électrocatalytiques.....	109
4.2	Etude des complexes [Ni(N ₂ S ₂)Ru(HMB)(H ₂ O)](NO ₃) ₂ et [Ni(N ₂ S ₂)Ru(HMB)Cl](Cl)	113
4.2.1	Synthèse et caractérisations spectroscopiques du complexe [Ni(N ₂ S ₂)Ru(HMB)(H ₂ O)](NO ₃) ₂	113
4.2.2	Synthèse et caractérisations spectroscopiques du complexe [Ni(N ₂ S ₂)Ru(HMB)Cl](Cl)	115
4.2.3	Propriétés électrocatalytiques.....	116
4.3	Comparaison des propriétés électrocatalytiques des systèmes incorporant le motif {Ni(μ -SR) ₂ Ru(HMB)}	118

5	Bilan et discussion des propriétés catalytiques des différents complexes Ni-Ru décrits	121
6	Conclusion	123

CHAPITRE 3

Etude mécanistique du cycle catalytique d'électroproduction d'hydrogène par les complexes Ni-Ru 127

1	Introduction	127
2	Détermination du cycle catalytique du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}(\text{dms})]^+$	128
2.1	Mécanisme proposé.....	129
2.2	Modélisation des voltampérogrammes.....	130
2.3	Etude théorique du cycle catalytique au moyen de méthodes DFT	134
2.3.1	Détermination de la structure des intermédiaires du cycle catalytique	134
2.3.2	Etude de la structure électronique des intermédiaires	136
2.3.3	Aspects énergétiques	138
2.3.4	Structure de l'intermédiaire catalytique clé : hydrure pontant vs terminal	139
2.3.5	Conclusion.....	140
3	Comparaison à d'autres systèmes Ni-Ru	141
3.1	Mécanismes catalytiques.....	142
3.2	Modélisation théorique des intermédiaires réactionnels	143
3.3	Comparaison structurale des hydrures intermédiaires	144
3.4	Analyse énergétique de la modélisation des étapes du cycle catalytique	146
4	Conclusion	148

CHAPITRE 4

Des composés modèles incorporant des métaux de la première série de transition : les complexes Ni-Mn et Ni-Fe 153

1	Introduction	153
2	Un composé Ni-Mn comme modèle structural et fonctionnel des hydrogénases NiFe	154
2.1	Synthèse	154
2.2	Caractérisation spectroscopique et structurale	154
2.3	Propriétés électrocatalytiques.....	157
2.3.1	Caractérisation électrochimique du complexe	157

2.3.2	Mise en évidence de l'activité électrocatalytique par voltammétrie cyclique	157
2.3.3	Production électrocatalytique d'hydrogène.....	158
3	[Ni(xbsms)FeCpCO] ⁺ : un des premiers modèles Ni-Fe fonctionnel	159
3.1	Les complexes incorporant le motif {Ni(μ -RS) ₂ FeCp}	161
3.1.1	Le motif fer(II)-cyclopentadiényle.....	161
3.1.2	Synthèse et caractérisations spectroscopiques	162
3.1.3	Caractérisation structurale des composés 18⁺ et 19²⁺	163
3.1.4	Propriétés électrocatalytiques.....	166
4	Discussion	169
4.1	Performances catalytiques.....	169
4.2	Mécanisme catalytique.....	171
5	Conclusion	172
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....		175
<u>Partie expérimentale</u>		178
<u>Données cristallographiques</u>		192
<u>Annexe 1</u>		212
<u>Annexe 2</u>		218
<u>Références bibliographiques</u>		220

Abréviations et symboles

Acac ⁻	Acétylacétonate
Ar	Groupement aromatique
BDA	Benzylidène acétone
Bme-daco	1,5-bis(2-mercaptoéthyl)-1,5-diazacyclooctane
Cp ⁻	Cyclopentadiényle (C ₅ H ₅ ⁻)
Cp* ⁻	Pentaméthylcyclopentadiényle (C ₅ Me ₅ ⁻)
Cys	Cystéine
HMB	Hexaméthylbenzène
<i>p</i> -cym	para-cymène
Cat	Catalytique
CE	Réaction chimique suivie d'une réaction électrochimique
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
DCM	Dichlorométhane
DFT	Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
DMF, dmf	<i>N,N</i> -diméthylformamide (molécule libre ou solvant, ligand coordiné)
DMSO, dmsO	Diméthylsulfoxyde (molécule libre ou solvant, ligand coordiné)
Dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)ethane
éq.	Equivalent
EC	Réaction électrochimique suivie d'une réaction chimique
ECS	Electrode au calomel saturée
ENDOR	Electron Nuclear DOuble Resonance
E _p ^c	Potentiel de pic cathodique
E _p ^a	Potentiel de pic anodique
E _{1/2}	Potentiel de demi-vague ($E_{1/2} = (E_p^a + E_p^c)/2$)
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
ESP	Electro-Static Potential
ESI-MS	Electro-Spray Ionization- Mass Spectroscopy
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
F	Constante de Farafay
Fc	Ferrocène
Fp	CpFe(CO) ₂
<i>Her</i>	Hydrogen evolution reaction
Hex	Hexyl
Hmd	H ₂ -forming methylenetetrahydromethanopterin dehydrogenase
HOMO	Orbitale Moléculaire Occupée la plus Haute en énergie
HYSCORE	HYperfine Sublevel CORrElation Spectroscopy
H ₂ xbsms	1,2-bis(4-mercapto-3,3-diméthyl-2-thiabutyl)benzene

IR	InfraRouge
LUMO	Orbitale Moléculaire Vacante la plus Basse en énergie
MCD	Magnetic Circular Dichroism
Me	Méthyl
MeCN	Acétonitrile
M	Atome métallique (ou par extension complexe métallique)
NAD(P)H	Hydrure de Nicotinamide Adénine Dinucléotide (Phosphate)
N ₂ S ₂	N,N'-diméthyl-N,N'-bis(2-mercaptoéthyl)-1,3-propanediamine
OTf ⁻	Triflate ((CF ₃ SO ₃) ⁻)
pdt ²⁻	1,3-propanedithiolate
Ppm	Parties par millions
R	Rendement
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
RDE	Rotating Disk Electrode
SCE	Saturated calomel electrode
TA	Température Ambiante
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TBATFB	Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
TFA	Acide trifluoroacétique
THF, thf	Tétrahydrofurane (molécule libre ou solvant, ligand coordonné)
TOF	Turnover frequency (fréquence de cycles catalytiques)
TON	Turnover number (nombre de cycles catalytiques)
UV	Ultra-Violet
Vis	Visible
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
δ	Déplacement chimique (en ppm)
λ	Longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption

Introduction

Les risques d'épuisement des ressources fossiles et les problèmes environnementaux liés à l'émission de gaz à effet de serre témoignent du caractère non durable du modèle énergétique actuel. Dans un contexte de croissance continue de la demande en énergie, il apparaît donc nécessaire d'engager une transition énergétique vers un autre modèle. Ceci implique notamment la recherche de sources d'énergies alternatives qui pourraient mettre fin à notre dépendance aux combustibles fossiles, générateurs de pollution.¹

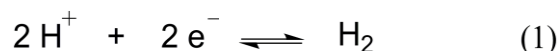
Dans ce cadre, l'hydrogène moléculaire (H_2) est un vecteur d'énergie idéal qui pourrait devenir une alternative au pétrole, notamment dans le secteur des transports. Même si le pouvoir calorifique volumique de l'hydrogène est 3 fois moins grand que celui du gaz naturel (environ 13 contre 40 $MJ.m^{-3}$), sa densité énergétique massique est 2,2 fois plus élevée (120 $kJ.g^{-1}$ contre 50 $kJ.g^{-1}$). Utilisé dans une pile à combustible, il permet de produire de l'électricité avec un bon rendement et de manière « propre ». En effet, sa réaction avec l'oxygène ne forme pas de sous-produit polluant, l'eau étant le seul rejet dans ce procédé.

Cependant, contrairement aux énergies fossiles ou renouvelables, l'hydrogène sous forme réduite et moléculaire n'est pas directement disponible dans la nature : il existe dans l'état oxydé dans les molécules d'eau (H_2O) ou dans les molécules organiques issues de la biomasse. Ainsi, en amont des questions de stockage et de distribution de ce vecteur énergétique, se pose le problème de sa production à partir de ces « réservoirs indirects » d'hydrogène. Aujourd'hui, il est produit à 95% par reformage des hydrocarbures (gaz naturel principalement) :^a ce procédé est le moins cher mais il rejette du dioxyde de carbone. Il ne s'inscrit donc pas dans un schéma de développement durable et ne constitue pas une alternative à notre dépendance aux énergies fossiles. En revanche, un moyen non polluant de produire de l'hydrogène est l'électrolyse de l'eau, si toutefois l'électricité nécessaire à ce procédé est elle-même produite à partir de sources d'énergies renouvelables (solaire, éolien, ...).² Cependant, le catalyseur communément employé à l'heure actuelle dans les électrolyseurs à membrane polymère (dispositifs les plus prometteurs car fonctionnant avec un haut rendement) est un métal cher dont les réserves sont limitées : le platine.^{3, 4} Ainsi, ce procédé est actuellement trop coûteux pour être massivement utilisé. Dans ce cadre, la

^a Source : AFH₂, Association Française de l'hydrogène.

recherche de catalyseurs de production d'hydrogène alternatifs au platine apparaît ainsi comme un défi majeur.

Une approche possible, développée notamment au sein de l'équipe « Biocatalyse » du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux du CEA Grenoble, consiste à s'inspirer du monde microbien.⁵⁻⁷ Il existe en effet dans la nature des métalloenzymes appelées hydrogénases capables de catalyser la réaction d'oxydation ou de production d'hydrogène⁸ selon l'équation (1) :



Ces hydrogénases se répartissent en deux classes principales selon le contenu métallique de leur site actif : les hydrogénases NiFe, qui sont les plus abondantes, renferment les métaux nickel et fer, alors que les hydrogénases FeFe ne contiennent que du fer. Ces enzymes ont une efficacité comparable à celle du platine.⁹ Leurs structures aux rayons X ont été résolues il y a une dizaine d'années¹⁰⁻¹³ et leurs mécanismes catalytiques partiellement déterminés.¹⁴⁻¹⁶ L'activité des hydrogénases prouve qu'il est possible de produire efficacement de l'hydrogène à partir de métaux plus abondants et moins chers que le platine. Ceci a donc encouragé la communauté scientifique à synthétiser des complexes modèles du site actif de ces enzymes, de manière à définir les éléments structuraux nécessaires à l'activité catalytique, et ainsi pouvoir élaborer des catalyseurs moléculaires de production d'hydrogène : ceci définit une approche bio-inspirée.^{17, 18} Le principal avantage de cette approche est qu'elle doit permettre d'obtenir des catalyseurs moins coûteux car ne renfermant pas de métal noble comme le platine. Les composés modèles synthétisés sont également susceptibles d'apporter des informations complémentaires sur le mécanisme catalytique de l'enzyme en mettant en évidence des relations structure-fonction ou *via* l'isolation d'intermédiaires réactionnels.

De nombreux complexes modèles du site actif des hydrogénases FeFe ont ainsi été décrits au cours des dernières années.¹⁹⁻²⁴ Ces composés, qui incorporent le motif $\{\text{Fe}(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}\}$ présent dans l'enzyme, sont actifs en catalyse de production d'hydrogène. La mise en évidence de relations structure-activité a progressivement permis d'améliorer l'efficacité de ces catalyseurs. En revanche, au début de ce travail de thèse, hormis les travaux issus du laboratoire^{6, 7, 25} et que nous avons poursuivis, il n'existait pas, à notre connaissance, de modèles fonctionnels des hydrogénases NiFe.

Les travaux présentés dans ce manuscrit vont donc s'intéresser à la synthèse de complexes dinucléaires inspirés du site actif des hydrogénases NiFe pour l'électroproduction catalytique d'hydrogène. La stratégie adoptée a consisté à coupler des complexes de nickel en environnement soufré à des motifs organométalliques riches en électrons mimant le motif $\{\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2\}$ présent au site actif de l'enzyme. Dans une première approche bio-inspirée et en s'appuyant sur les résultats précédents obtenus au laboratoire, de nouveaux composés dinucléaires Ni-Ru ont été synthétisés de façon à améliorer leurs performances catalytiques. Pour se rapprocher davantage du contenu métallique du site actif de l'enzyme, le ruthénium a ensuite été substitué par des métaux de la première série de transition : un premier complexe hétérobimétallique Ni-Mn a été synthétisé puis évalué en électroproduction d'hydrogène. Enfin, un complexe Ni-Fe a été synthétisé pour retrouver le contenu bimétallique exact du site actif des hydrogénases modélisées. Ce composé Ni-Fe s'est révélé être un modèle fonctionnel : il catalyse la réduction de protons en hydrogène.

La présentation de ces travaux s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre est une introduction bibliographique consacrée à la description des hydrogénases NiFe ainsi qu'à celle des principaux modèles structuraux et/ou fonctionnels de son site actif décrits dans la littérature. Le second chapitre s'intéresse à l'étude d'une famille de complexes dinucléaires Ni-Ru : il présente la synthèse, la caractérisation et l'évaluation de l'activité électrocatalytique en production d'hydrogène de ces composés. Les hypothèses mécanistiques concernant l'activité de ces modèles fonctionnels sont exposées dans le troisième chapitre. Menée sur la base d'observations expérimentales, une étude théorique du mécanisme catalytique d'un des composés précédemment synthétisé est présentée. Ces calculs théoriques ont été effectués dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Dynamique Moléculaire de l'Institut de Biologie Structurale de Grenoble. Enfin, le dernier chapitre présente la synthèse, la caractérisation et l'évaluation électrochimique de l'activité catalytique des composés dans lesquels le ruthénium a été remplacé par le manganèse puis le fer. Ce dernier résultat est le plus pertinent du point de vue de l'approche biomimétique développée au cours de ces travaux de thèse.

CHAPITRE 1

Les hydrogénases NiFe et leurs modèles

En 1887, Hoppe-Seyler²⁶ découvre que certaines bactéries sont capables de décomposer le formiate en H₂ et CO₂. Le nom « hydrogénase » est donné par Stevenson et Stickland²⁷ en 1931 aux enzymes exprimées par des bactéries du colon, après avoir observé leur capacité à produire de l'hydrogène et à l'utiliser pour réduire des substrats.

Si les hydrogénases sont donc connues depuis plus d'un siècle, la détermination de leurs structures et plus particulièrement de leurs sites actifs a suivi un long cheminement. En 1956, la présence de fer non hémique est confirmée.²⁸ Au cours des années 1970, des expériences de RPE ont montré que les hydrogénases contenaient des clusters fer-soufre de type ferredoxine HiPIP (« high potential iron-sulfur protein »). En 1980, Thauer a détecté la présence de nickel dans certaines hydrogénases donnant lieu à de nombreuses spéculations sur la nature du site actif.²⁹

Aujourd'hui, les hydrogénases peuvent être classées en deux groupes selon le type de réaction qu'elles catalysent (Figure 1) :

-les hydrogénases catalysant l'interconversion H⁺/H₂. Selon le métal qu'elles renferment au sein de leur site actif, ces hydrogénases peuvent être distinguées en deux classes : les hydrogénases FeFe d'une part, et les hydrogénases NiFe et NiFeSe (dans lesquelles une des cystéines coordonnant le nickel est remplacée par une sélénocystéine) d'autre part.

-les hydrogénases dites « sans cluster Fe-S » ou HMD (pour H₂-forming Methylene tetrahydro- methanopterin Dehydrogenase) qui catalysent un transfert d'hydrure réversible de l'hydrogène au cofacteur méthényltétrahydrométhanoptérine.

La réversibilité de la réaction d'oxydation de l'hydrogène en protons catalysée par les hydrogénases FeFe et NiFe (Eq (1)) est liée aux deux rôles principaux joués par l'hydrogène dans le métabolisme des hydrogénases : il permet à la fois de stocker un excédent de pouvoir réducteur (sens de la réduction des protons en hydrogène) ou de le fournir (sens de l'oxydation de l'hydrogène pour donner deux protons).³⁰ L'utilisation de l'hydrogène comme substrat réducteur intervient par exemple dans des réactions de réduction du CO₂ en méthane (chez *Methanobacterium*) ou en acide acétique (chez *Acetobacterium*), dans l'hydrogénation

du fumarate (chez *Vibrio succinogenes*) ou encore dans la production de NAD(P)H par les hydrogénases diaphorases (chez *Ralstonia eutropha*).

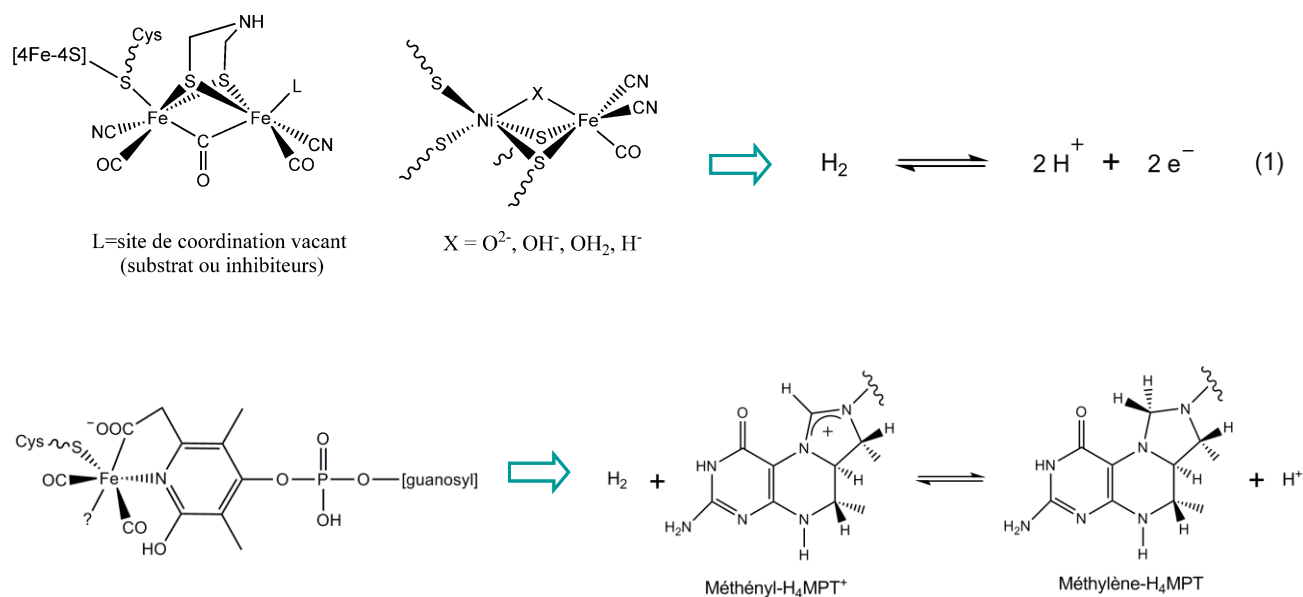


Figure 1 : structures des actifs des hydrogénases FeFe (ou cluster H), NiFe et HMD (également appelée «hydrogénase sans cluster FeS») et réactions catalysées

Une présentation approfondie des principales classes d'hydrogénases est donnée dans les articles du numéro spécial de Chemical Reviews de 2007 cités dans la suite de ce manuscrit. Dans la première partie de ce chapitre bibliographique, nous nous limiterons à la présentation des hydrogénases NiFe qui sont la classe particulière d'hydrogénases qui nous a intéressée dans ces travaux de thèse.

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser des complexes modèles du site actif des hydrogénases NiFe puis d'évaluer leur activité en catalyse de production d'hydrogène. Ce premier chapitre a pour but de décrire la structure et l'activité des hydrogénases NiFe (partie 1) et de présenter les principaux modèles structuraux (partie 2) et fonctionnels (partie 3) déjà décrits dans la littérature. Ce chapitre d'introduction a également pour objectif de préciser les techniques et les paramètres d'évaluation des complexes présentés en tant que catalyseurs d'électroréduction de protons qui est l'activité de type hydrogénase visée.

1 Les hydrogénases NiFe

Les hydrogénases NiFe sont présentes chez certaines bactéries (dans le cytoplasme et dans le périplasme) et archées. On connaît une centaine d'hydrogénases NiFe réparties chez une quarantaine d'organismes. Elles sont les enzymes clés du métabolisme de l'hydrogène. Plusieurs catégories peuvent être identifiées : celles possédant des ligands carbonyles, représentées par les hydrogénases de *Desulfovibrio (D.) gigas*¹⁰, de *D. fructosovorans*³¹ et probablement de *D. vulgaris* Miyasaki F^{32,33} (pour laquelle des ligands sulfoxides ont été proposés dans les deux structures cristallographiques initialement décrites), celles dont les cystéines ligands du site actifs seraient oxydées,³⁴ et les hydrogénases NiFeSe.³⁵

1.1 Structure de l'enzyme

La première structure tridimensionnelle d'une hydrogénase NiFe a été résolue en 1995, à 2,85 Å, par Fontecilla et coll.¹⁰ pour l'hydrogénase de *D. gigas* ; la résolution atteinte a permis l'identification d'un complexe hétérodinucléaire comprenant un atome de nickel et un autre métal non identifié. L'année suivante, l'obtention par la même équipe d'une nouvelle structure avec une résolution améliorée (2,54 Å),¹¹ complétée par des données de spectroscopie InfraRouge (IR) a permis une description précise et complète de l'enzyme. Les structures RX sont enregistrées à partir de cristaux qui sont des mélanges de formes oxydées de l'enzyme.

Les hydrogénases NiFe sont ainsi constituées de deux sous-unités de 28 et 60 kDa (Figure 2). Le site actif de l'enzyme se trouve enfoui au cœur de la plus grosse de ces deux sous-unités à 30 Å de la surface de l'enzyme : celui-ci est constitué d'un complexe hétérobimétallique à base de nickel et de fer, caractéristique de cette classe d'hydrogénase. L'atome de nickel est coordonné par 4 résidus cystéines. Deux ligands cystéinates sont terminaux alors que les deux autres sont pontants vers le motif fer cyanocarbonyle {Fe(CN)₂CO}. Le ligand CO est localisé dans une poche hydrophobe et les deux ligands cyanures maintenus par des liaisons hydrogène avec des résidus protéiques (sérine Ser499 et arginine Arg476) voisins.³⁶ La présence des deux ligands diatomiques CN⁻ et CO, « exotiques » pour le monde biologique, est unique et surprenante de part l'habituelle toxicité de ces molécules pour la cellule (en tant qu'inhibiteurs des hémoprotéines par exemple). Un ligand supplémentaire (oxo, hydroxo ou

peroxo) (voir paragraphe 1.3 sur les états spectroscopiques) est en position pontante entre les atomes de nickel et de fer dans les formes oxydées de l'enzyme. L'atome de fer est ainsi en environnement pseudo-octaédrique dans les formes oxydées du site actif et pseudo-pyramidal à base carrée dans les formes réduites. L'atome de nickel adopte une géométrie pseudo pyramidale à base carrée dans la forme oxydée de l'enzyme. Dans la forme réduite, l'environnement du nickel est un octaèdre avec deux sites de coordination localisés en *cis* vacants. La distance Ni-Fe varie entre 2,5 et 2,9 Å en fonction de l'organisme d'expression de l'hydrogénase et en fonction de l'état réduit ou oxydé du site actif.

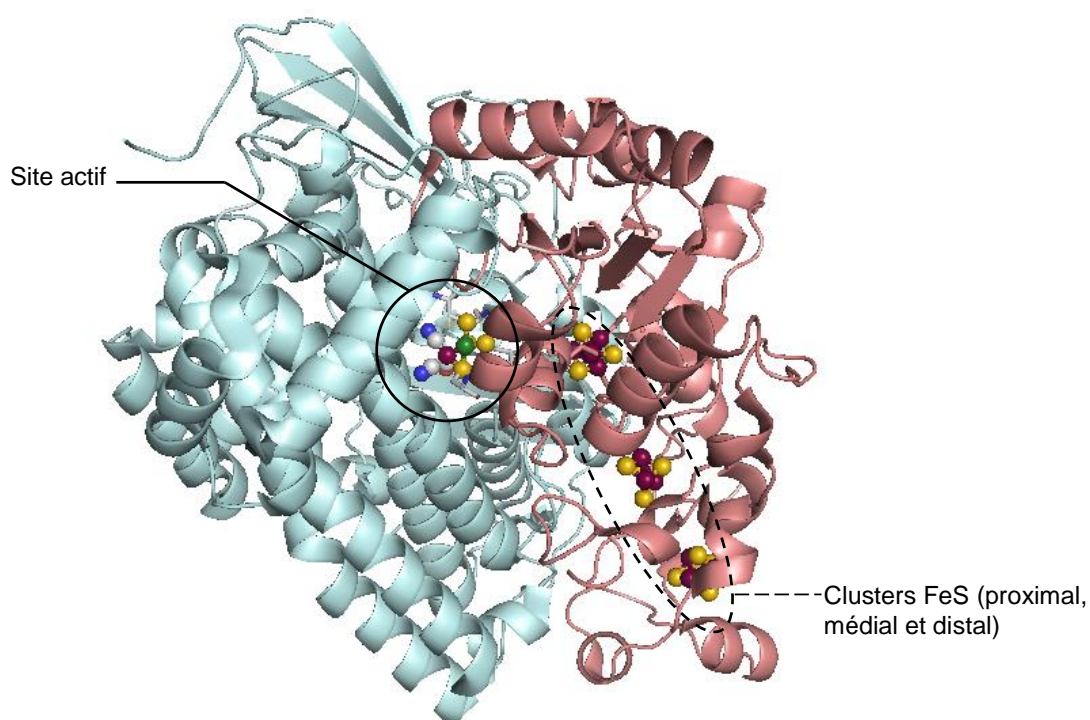


Figure 2 : structure à 1,83 Å de la forme oxydée « unready » de l'hydrogénase NiFe de *Desulfovibrio fructosovorans* (code PDB : 1YQW ; code couleur : nickel=vert, fer=rose, soufre=jaune, oxygène=rouge, carbone=gris, azote=bleu)³⁷

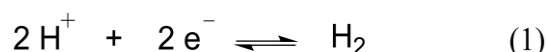
La petite sous-unité renferme, quant à elle, trois clusters FeS presque alignés (un cluster $[3\text{Fe}4\text{S}]^{+/0}$ entre 2 clusters $[4\text{Fe}4\text{S}]^{2+/+}$), relais rédox assurant le transport des électrons entre la surface de l'enzyme et le site actif enfoui. Le cluster dit proximal est à une distance de 13 Å du site actif ; la distance séparant deux clusters est d'environ 12 Å. Des titrages d'oxydoréduction ont montré que l'écart entre l'état le plus oxydé et le plus réduit de ces clusters était d'environ 300 mV. Des études expérimentales et théoriques de diffusion du Xénon dans la matrice protéique ont révélé que l'accès de l'hydrogène depuis la surface de la

protéine jusqu'au site actif –et plus précisément jusqu'à un site de coordination vacant du nickel– se ferait, *via* un canal hydrophobe.³⁸ Les hydrogénases NiFe possèdent, de plus, un atome de magnésium dans leur domaine C-terminal. Celui-ci est entouré de molécules d'eau (acidifiées par leur coordination au métal) et pourrait être impliqué, avec une succession de résidus d'acides aminés donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène, dans l'acheminement des protons.

1.2 Activité de l'hydrogénase NiFe

La structure originale de l'enzyme décrite au paragraphe précédent lui confère une activité catalytique élevée.⁸

En effet, les hydrogénases NiFe catalysent de manière remarquablement efficace, dans des conditions biologiques (30°C, pH 7) et sous 0,1 bar H₂, l'interconversion H⁺ / H₂ :



Classiquement, la mesure de l'activité spécifique de ces enzymes s'effectue par un suivi cinétique en UV à l'aide d'un colorant accepteur d'électrons (méthylviologène par exemple). Cependant, le développement des techniques électrochimiques appliquées aux protéines (voltammétrie sur film protéique³⁹ notamment) a rendu possible la mesure directe de l'activité ainsi que la détermination des mécanismes d'activation/inactivation de l'enzyme greffée sur l'électrode. Ainsi, Armstrong et coll. ont pu mesurer électrochimiquement des vitesses d'oxydation de l'hydrogène en protons allant de 1500 à 9000 turnovers.s⁻¹ pour l'hydrogénase NiFe de *Allochromatium (A.) Vinosum* adsorbée sur une électrode tournante de carbone graphite pyrolytique.⁴⁰ L'incertitude provient de la détermination du taux de recouvrement de la surface de l'électrode. Cette activité catalytique, uniquement limitée par la diffusion de H₂ à la surface de l'électrode, s'effectue à un potentiel très proche de l'équilibre thermodynamique (E = -390 mV à pH 7, T = 30°C, P = 0,1 bar H₂) et est comparable à celle de particules de platine électrodéposées sur le même type d'électrode.⁹ De plus, contrairement au platine, l'hydrogénase présente l'avantage de pouvoir recouvrer son activité même après empoisonnement sous atmosphère de CO.

1.3 Etats spectroscopiques et mécanisme catalytique

Des études cinétiques et spectroscopiques de l'activité catalytique des hydrogénases NiFe¹⁴ ont permis d'identifier et de caractériser différents états spectroscopiques de l'enzyme (Figure 4). Les premières études de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont mis en évidence l'existence de trois états paramagnétiques du nickel (appelés Ni-A, Ni-B et Ni-C) et deux états silencieux en RPE : Ni-SI_a (pour SIlent, « a » pour activé) et un état plus réduit, Ni-R (pour Reduced). La présence de ligands CN⁻ et CO sur le fer a ensuite permis une caractérisation plus complète, grâce à la spectroscopie IR, de l'ensemble des états de l'enzyme, *via* les bandes de vibration de ces ligands diatomiques.

Comme illustré sur la Figure 4, ces différents états peuvent être classés en trois groupes : les états inactifs qui sont les plus oxydés, distingués en (i) états « unready » (Ni-A, Ni-SU) et (ii) « ready » (Ni-B, Ni-SI) selon leur cinétique lente (plusieurs heures) ou rapide (quelques minutes) d'activation réductrice par l'hydrogène, ainsi que (iii) les états actifs (Ni-SI_a, Ni-C et Ni-R) directement impliqués dans le cycle catalytique de l'enzyme.

Les structures par diffraction des rayons X et les études d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES, bande K du nickel)⁴¹ fournissent des informations concernant la coordinence du nickel : le nickel est penta-coordiné dans les états Ni-A, Ni-B et Ni-SU, tétracoordiné dans les états Ni-SI et Ni-R et hexacoordiné dans l'état Ni-C. Des études spectroscopiques complémentaires de double résonance électron-noyau (ENDOR) ont permis l'attribution des degrés d'oxydation des deux métaux présents au site actif : le nickel est au degré d'oxydation formel +III dans la plupart des états paramagnétiques et +II dans les formes diamagnétiques. Le fer, quant à lui, reste au degré d'oxydation +II bas-spin quelque soit l'état de l'enzyme, les ligands à champ fort CO (π -accepteur) et CN⁻ (σ -donneur) favorisant cet état de spin.

En accord avec les résultats expérimentaux, les calculs théoriques ont confirmé l'état d'oxydation +II bas-spin pour l'atome de fer dans les différents états identifiés de l'enzyme.¹⁶ L'atome de nickel adopte les degrés d'oxydation +II (états diamagnétiques Ni-SI_a et Ni-R) et +III (état paramagnétique Ni-C) au cours du cycle catalytique de l'enzyme. Dans les états

silencieux, le nickel est au degré d'oxydation +II, mais l'état de spin ($S = 0$ ou 1) n'a pas été déterminé.

Les calculs DFT menés par De Gioia et coll. ont montré que les états singulet (bas spin) et triplet (haut spin) du nickel dans la protéine étaient proches en énergie⁴² et qu'une transition de spin à température ambiante était possible. Cependant, Hall a montré en 2002⁴³ que l'état Ni(II) haut-spin était le plus probable : en effet, l'optimisation de géométrie du complexe $[(SMe)_2Ni(\mu-SMe)_2Fe(CO)(CN)_2]^{2-}$, modèle de l'état Ni-SI, conduit à un arrangement pseudo plan carré dans l'état bas-spin et pseudo tétraédrique dans l'état haut-spin (Figure 3).

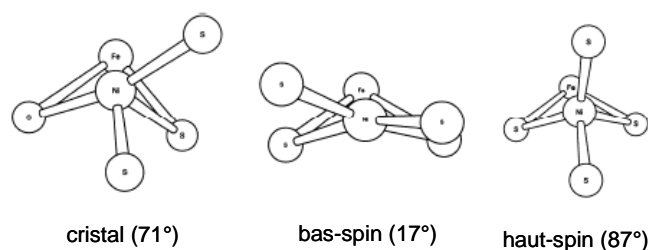


Figure 3 : géométries (angle de torsion « twist angle » entre le plan $NiS_{2\text{pontants}}$ et $NiS_{2\text{terminaux}}$) de l'atome de nickel observées dans le cristal et calculées par DFT pour les 2 états de spin possibles dans un modèle de l'état spectroscopique Ni-SI

Cette dernière géométrie est celle observée au site actif dans la structure cristallisée de la protéine. De plus, l'état haut-spin est plus bas en énergie (de 20 kcal.mol^{-1}) que l'état bas-spin. Les conclusions de diverses analyses spectroscopiques, utilisant le dichroïsme magnétique circulaire ou la spectroscopie XANES au seuil L du nickel, sont controversées.⁴⁴

L'hydrogénase NiFe est généralement isolée sous la forme d'un mélange de deux espèces paramagnétiques inactives, Ni-A et Ni-B, qui possèderaient un centre Fe(II) bas spin, un centre Ni(III) et une espèce oxygénée pontante entre les deux métaux.⁴⁵ L'état Ni-B possèderait un ligand hydroxo et l'état Ni-A un ligand hydroperoxo.³⁷ Ces deux états oxydés sont activés en présence d'hydrogène. Leur réduction monoélectronique permet la caractérisation des états silencieux en RPE Ni-SU et Ni-SI_a; ce dernier étant en équilibre acido-basique avec l'état Ni-SI *via* la protonation probable d'une cystéine terminale du nickel (Figure 5).⁴⁶⁻⁴⁸

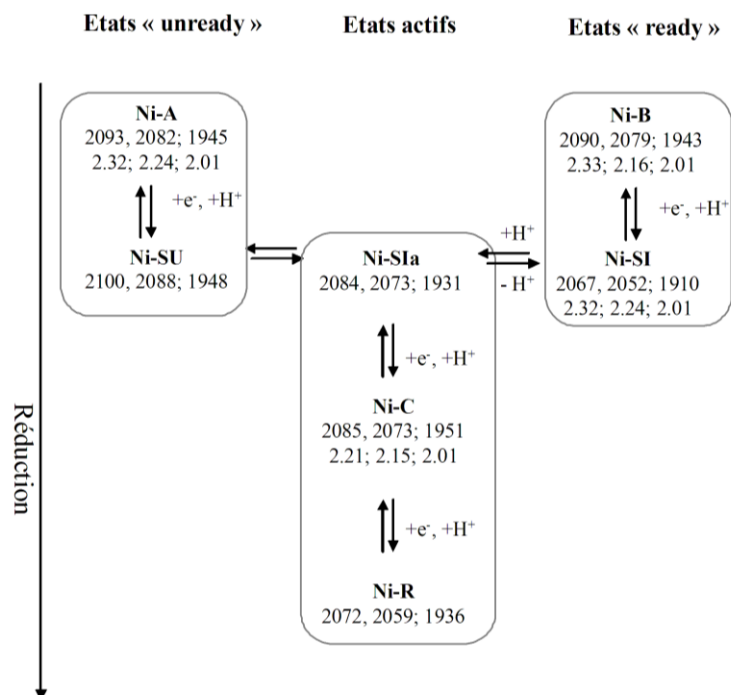


Figure 4 : équilibres et paramètres spectroscopiques (fréquences de vibration infrarouge des motifs carbonyles et des cyanures, valeurs du tenseur g pour les états paramagnétiques de l'hydrogénase de *A. vinosum*) des principaux états rédox du site actif

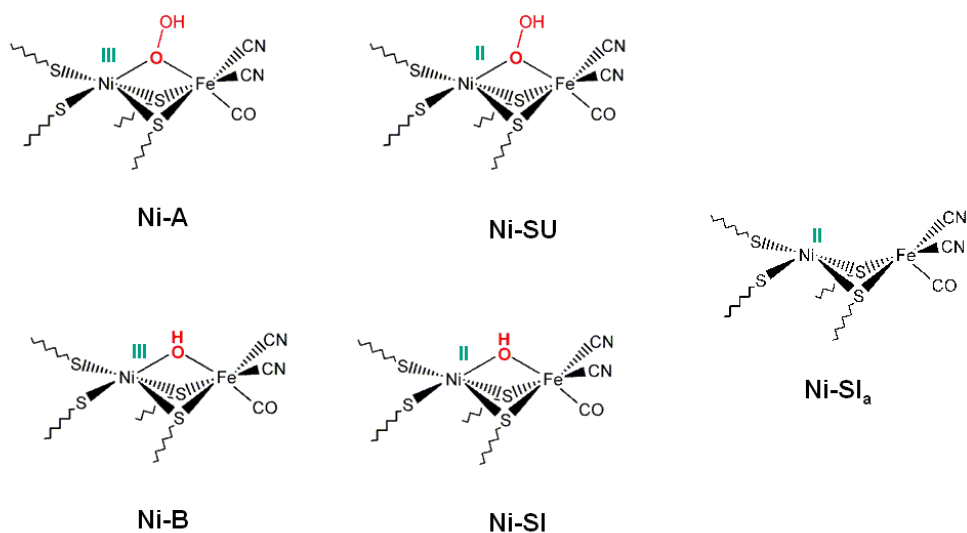


Figure 5 : structures proposées des états spectroscopiques Ni-A, Ni-B, Ni-SU, Ni-SI et Ni-SI_a de l'hydrogénase NiFe (L'état de protonation des cystéines, sujet à débat, n'est pas représenté)

L'état paramagnétique actif Ni-C, stable en l'absence de lumière et d'hydrogène, est obtenu par réduction monoélectronique de l'état Ni-SI_a ou biélectronique de Ni-B. Des expériences de spectroscopie Hyscore (expérience RPE à deux dimensions qui corrèle les fréquences ENDOR des noyaux ¹⁴N et ²H avec les couplages hyperfins), attestent de la présence d'un ligand hydrure pontant entre le nickel et le fer dans une configuration Ni(III)-H⁻-Fe(II).⁴⁹ La réduction monoélectronique de l'état Ni-C conduit à l'état le plus réduit, Ni-R. Plusieurs structures sont proposées pour ce dernier (Figure 6).

A partir des différentes informations structurales et spectroscopiques citées plus haut, plusieurs mécanismes possibles d'activation de l'hydrogène par l'enzyme ont été postulés et aucun consensus n'a été atteint jusqu'à aujourd'hui. Trois propositions satisfaisant aux données structurales énoncées plus haut pour les différents états de l'enzyme, sont présentées Figure 6. Parmi les différents états spectroscopiques observés de l'enzyme, seuls ceux impliqués dans le cycle catalytique (Ni-SI_a, Ni-C et Ni-R) sont représentés (la Figure 6 présente l'oxydation d'H₂ par l'hydrogénase NiFe ; la réaction inverse de production d'hydrogène est supposée impliquer les mêmes intermédiaires et s'effectuer dans le sens inverse du cycle présenté).

La première différence entre les différentes propositions est l'intervention ou non de l'état Ni-SI_a dans le cycle catalytique : il intervient dans les deux premières propositions (a et b), émises par Hall et coll.^{50, 51} et Stein et Lubitz⁵² respectivement, alors qu'il n'intervient pas dans le troisième mécanisme proposé par Volbeda et Fontecilla (c).⁵³ La deuxième incertitude sur le mécanisme d'activation de l'hydrogène concerne le site de liaison de la molécule d'hydrogène (structure de l'état Ni-R) : sur le nickel, sur le fer ou entre les deux métaux. Le dernier point sujet à débat est la nature du site basique assistant la rupture de la molécule d'hydrogène coordonnée, et conduisant à la formation de l'intermédiaire hydrure métallique : ce site de protonation pourraient être des ligands cystéinates pontants⁵⁴ ou terminaux, ou encore une molécule d'eau⁵⁵ (l'indétermination n'étant pas levée, les cystéines sont représentées sous leur forme déprotonée sur la Figure 6).

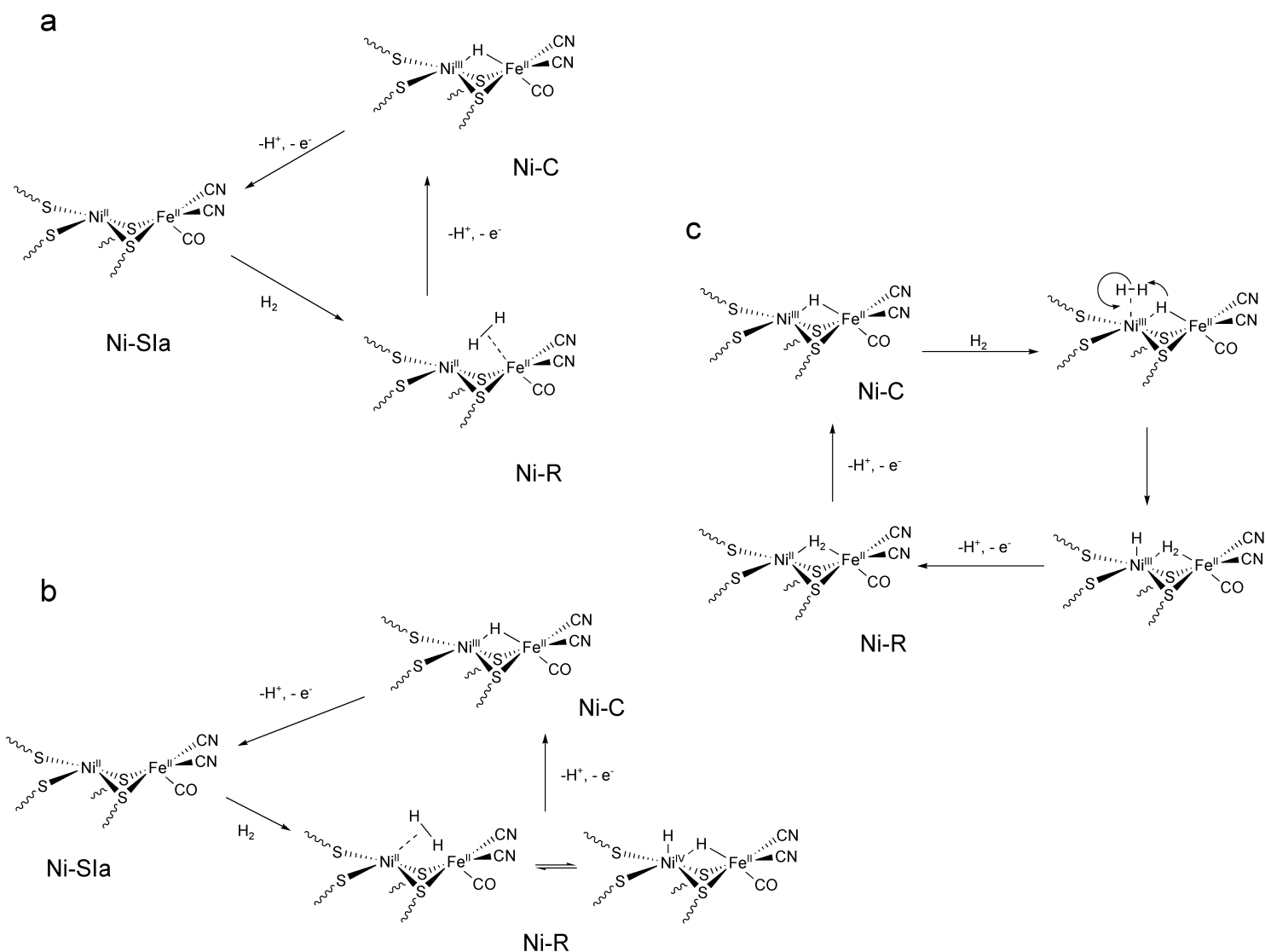


Figure 6 : propositions de mécanisme pour l'oxydation catalytique de l'hydrogène par l'hydrogénase NiFe (l'état de protonation des cystéines n'est pas représenté sur cette figure)

Dans les cycles a et b, l'état initial de l'enzyme est sa forme silencieuse Ni-SI_a : la réaction avec H₂ conduit à la formation de l'état réduit Ni-R également silencieux en RPE (Ni(II)Fe(II)).

Dans le mécanisme « a » proposé par Hall et coll., la molécule d'hydrogène se coordine sur l'atome de fer. L'oxydation à un électron de cet état Ni-R conduit à la rupture hétérolytique de la liaison H–H, assisté par un groupement cystéinate, ligand terminal du nickel. L'état paramagnétique Ni-C obtenu possède un pont hydrure entre les deux métaux. L'oxydation monoélectronique de l'état Ni-C accompagnée de la libération de l'hydrure sous forme d'un proton, clôt le cycle catalytique en restaurant l'état Ni-SI_a de départ.

La coordination initiale de la molécule d'hydrogène se fait sur le nickel dans le mécanisme « b » proposé par Stein et Lubitz. Cette hypothèse semble plus probable dans la mesure où il a

été montré expérimentalement que le canal de transport de l'hydrogène dans l'enzyme aboutissait sur l'atome de nickel, et que l'inhibiteur compétitif de l'hydrogène, la molécule de CO, se liait au nickel de façon terminale.^{56, 57} Une fois la molécule d'hydrogène coordonnée, la réaction se poursuit comme dans le mécanisme « a ». Une description alternative de l'état Ni-R dans ce mécanisme « b » est un complexe dihydrure dans lequel le nickel est au degré d'oxydation +IV et possède un ligand hydrure terminal et un ligand hydrure pontant vers le fer : cet état est obtenu par addition oxydante de H₂ sur le centre nickel (II).

Plus récemment, Volbeda et Fontecilla-Camps ont proposé un autre type de mécanisme catalytique qui ne fait pas intervenir l'état Ni-SI_a.⁵³ La molécule d'hydrogène est directement activée par l'état Ni-C, dans lequel l'hydrure pontant entre le nickel et le fer jouerait le rôle du site basique assistant la rupture hétérolytique de H₂. L'état obtenu est alors une forme Ni(III)Fe(II) dans laquelle un ligand hydrure est coordonné au nickel et une molécule d'H₂ pontante s'est formée entre les deux métaux. Cet intermédiaire réduit le cluster [4Fe4S]²⁺ proximal et est déprotonné par un ligand cystéinate pour conduire à l'état Ni-R. La molécule d'hydrogène pontante subit ensuite une attaque nucléophile par un ligand cystéinate ce qui entraîne la rupture hétérolytique de H₂ : la libération d'un proton et une oxydation monoélectronique du site actif conduit à l'état Ni-C.

2 Les modèles structuraux

La résolution de la structure de l'hydrogénase NiFe a immédiatement suscité l'intérêt des chimistes de synthèse pour l'élaboration de complexes hétérodinucléaires Ni-Fe. Les composés modèles du site actif obtenus, dont une partie est présentée dans ce paragraphe, sont décrits dans plusieurs articles de revue.⁵⁸⁻⁶¹

Les complexes synthétisés par les chimistes s'attachent à reproduire les caractéristiques géométriques et électroniques du site actif de l'enzyme, qui est le siège de l'activité catalytique de l'enzyme. Cette approche biomimétique fournit dans un premier temps des modèles structuraux. La structure et l'activité de l'hydrogénase NiFe étant intimement liées, les modèles structuraux de son site actif sont susceptibles de présenter une activité de type hydrogénase. En prenant compte les relations structure/fonction connues de l'enzyme, les chimistes ont orienté la synthèse de leurs complexes vers la recherche d'une activité catalytique. La partie précédente a mis en évidence l'implication de l'enveloppe protéique

dans l'activité de l'enzyme : en tant que seconde sphère de coordination, elle joue le rôle de relais de protons et d'électrons entre les partenaires rédox de l'hydrogénase et le complexe hétérobimétallique constituant son site actif. L'enveloppe protéique a également pour fonction la protection et le maintien de l'intégrité du site actif (coordination du nickel par des résidus cystéines et stabilisation du motif fer-cyanocarbonyle *via* des liaisons hydrogène par exemple). La contribution de cette « seconde sphère de coordination » du site actif est partiellement prise en compte par la nature des ligands, un peu différents de ceux observés dans la protéine, utilisés par les chimistes dans leurs modèles synthétiques.^{18, 62}

Dans cette partie, seuls les modèles dinucléaires Ni-Fe seront présentés. Cependant, il existe plusieurs complexes mononucléaires qui reproduisent les sphères de coordination ou les propriétés rédox des atomes de fer¹⁹ et de nickel⁵⁹ respectivement. Chronologiquement, c'est d'ailleurs le développement de ces complexes de type $\text{FeS}_2(\text{CO})_x(\text{CN})_y$, NiS_4 ou NiS_2N_2 , qui a permis la synthèse des composés dinucléaires.

Les principaux modèles dinucléaires Ni-Fe synthétisés, depuis la détermination de la structure de l'hydrogénase NiFe par l'équipe de Fontecilla-Camps en 1995 jusqu'à aujourd'hui, vont être présentés dans les paragraphes suivants. La majorité de ces modèles structuraux a été décrite avant le début de cette thèse. Après 2006, seule l'équipe de Tatsumi, et très récemment celle de Koch,⁶³ a publié de nouveaux modèles structuraux dinucléaires alliant les deux métaux présents au site actif des hydrogénases NiFe.

Les caractéristiques principales du site actif des hydrogénases NiFe que les modèles structuraux synthétisés par les chimistes s'attachent à reproduire, sont les suivants :

- (i) un ion nickel en environnement soufré
- (ii) deux ponts thiolate reliant les deux métaux Ni et Fe
- (iii) un motif organométallique contenant un atome de fer possédant des ligands diatomiques CN^- et CO

De plus, les paramètres géométriques (distances séparant les deux ions métalliques, angle dièdre formé par l'intersection des plans NiS_2 et S_2Fe) ainsi que les propriétés électroniques (degrés d'oxydation), spectroscopiques (bandes de vibration IR, par exemple) et magnétiques sont d'autres éléments que les modèles structuraux visent à reproduire, tous ces aspects étant liés les uns aux autres. Un des critères pour un modèle structural est de reproduire les signatures spectroscopiques (IR, Mössbauer, RPE) du site actif.

Concernant le point particulier de la géométrie de l'atome de nickel, en dehors de toute « contrainte » lié à l'environnement protéique, il semble difficile de reproduire la géométrie fortement distordue autour du nickel dont le degré d'oxydation +II (configuration électronique d^8) favorise une géométrie plan carré. Ces différentes caractéristiques structurales, électroniques, ont été peu à peu incorporées dans les complexes modèles du site actif synthétisés par les chimistes : c'est cette progression qui va être décrite dans les paragraphes suivants.

La stratégie la plus simple pour la synthèse de ces composés dinucléaires de faible poids moléculaire est de faire réagir un complexe de nickel possédant au moins deux ligands thiolate nucléophiles avec un complexe organométallique électrophile à base de fer possédant des ligands labiles (Figure 7).

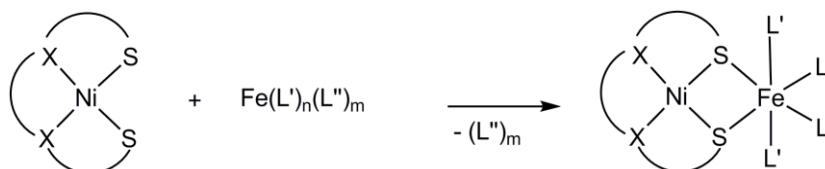


Figure 7 : réaction entre un complexe nickel-dithiolate et un complexe de fer possédant des ligands labiles

Le premier modèle du site actif dinucléaire Ni-Fe a été synthétisé par l'équipe de Darensbourg en 1996 : la réaction du complexe $[\text{Ni(II)(bme-daco)}]$ (où bme-daco = [1,5-bis(2-mercaptoéthyl)1,5-diazacyclooctane]) avec un complexe fer carbonyle $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ a permis d'isoler le composé **da1** (Figure 8).⁶⁴ Dans ce composé, le motif fer-tétracarbonyle n'est coordonné que par un seul des deux ligands thiolate, la distance Ni-Fe (3,76 Å) est alors très supérieure à celle observée dans l'enzyme (de 2,6 Å dans la forme réduite à 2,9 Å dans la forme oxydée, voir Tableau 1 page 29).

La réaction d'un complexe de nickel (II) possédant un ligand diimine-dithiolate avec le même complexe fer-carbonyle $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ a plus tard permis d'isoler le composé **sc1** dans lequel le motif $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ est coordonné par une seule fonction thiolate et par une liaison π de la fonction imine voisine. Ici encore, Schröder et coll. ne sont pas parvenus à obtenir deux ponts thiolate entre les deux métaux ; cependant, la distance Ni-Fe observée de 2,89 Å, correspond à la somme des deux rayons atomiques et suggère donc une interaction métal-métal.⁶⁵

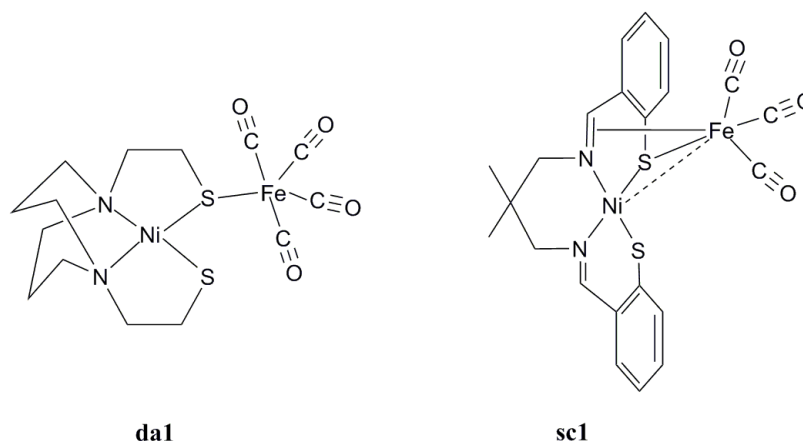


Figure 8 : modèles structuraux ne possédant qu'un seul pont thiolate entre les 2 métaux

La synthèse du premier modèle dinucléaire Ni-Fe possédant les deux ponts thiolate a été décrite par le groupe de Pohl en 1997.⁶⁶ Dans le composé **po1** (Figure 9), la distance Ni-Fe de 2,90 Å séparant les deux ions métalliques est maintenant voisine des valeurs observées dans l'enzyme. Lors de la synthèse de ce composé, la résolution atteinte pour la structure de l'enzyme ne permettait pas déterminer la nature précise des ligands diatomiques du fer : ceci justifie l'utilisation du ligand nitrosyle qui figurait, avec les ligands CO, CN⁻, parmi les candidats envisagés. Suivant la même stratégie de synthèse que pour le composé **po1**, d'autres complexes contenant le motif {Ni(μ -SR)₂Fe(NO)_{x=1 ou 2}} tel que **da2**⁶⁷ ont été synthétisés.

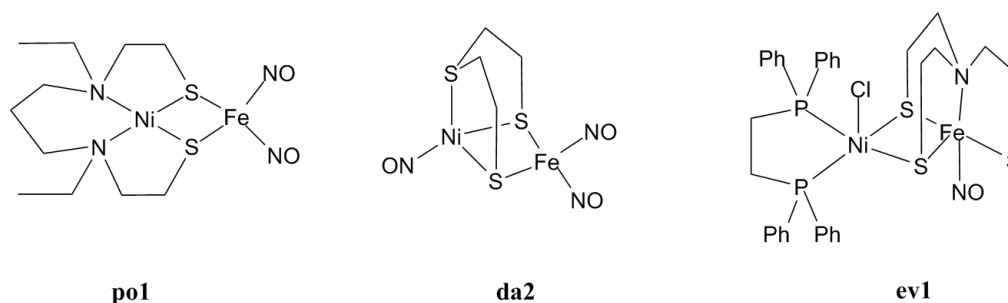


Figure 9 : modèles structuraux possédant deux ponts thiolate entre les 2 métaux et des ligands nitrosyles

En 1999, le groupe de Evans décrit la synthèse du complexe **ev2** (Figure 10), modèle structural possédant le cœur {Ni(μ -SR)₂Fe} et des ligands carbonyles coordonnant le fer.⁶⁸ Dans les modèles présentés jusqu'ici, les cystéines terminales coordonnant le nickel au site actif de l'enzyme étaient modélisées par des ligands N-donneurs; dans le complexe **ev2**, le ligand 1,2-diphénylphosphinoéthane (dppe) utilisé possède des propriétés électroniques (ligand donneur mou) qui modélisent plus fidèlement celles des thiolate présents au site actif. L'encombrement stérique et la répulsion électrostatique liés au ligand chlorure en position

apicale du nickel et aux deux bras thiolate pontants peuvent expliquer la longue distance Ni-Fe de 3,31 Å. Celle-ci peut être réduite à 3,02 Å dans le composé analogue mononitrosylé (**ev1**) (Figure 9). Si les distances Ni-Fe sont un peu longues comparées à celles observées dans l'enzyme native, les géométries autour des deux métaux (pseudo pyramide à base carrée autour du nickel et octaédrique autour du fer) sont identiques à celles de la forme oxydée de l'enzyme.

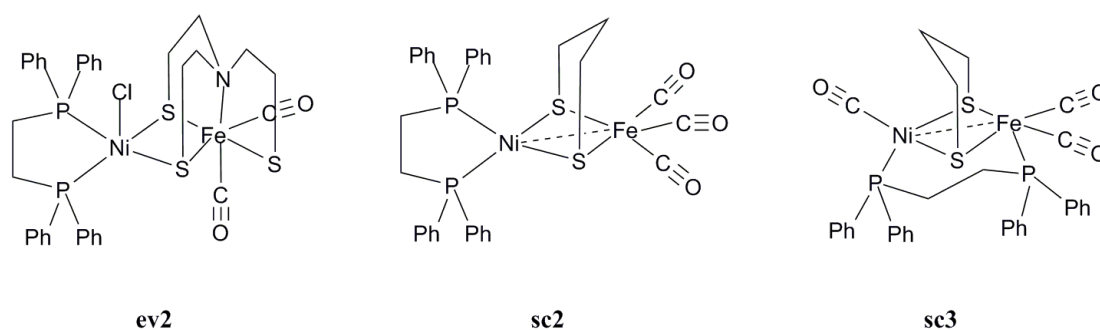


Figure 10 : modèles structuraux possédant un ligand phosphine coordonnant le nickel, deux ponts thiolate coordonnant un motif fer-carbonyle

En faisant réagir le précurseur plan carré $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{pdt})]$ (H_2pdt =1,3-propanedithiol) avec les complexes $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ou $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{BDA})]$ (BDA =benzylidène acétone), Schröder et coll. ont pu isoler le complexe dinucléaire **sc2** (Figure 10).⁶⁹

Au niveau de la structure géométrique de ce composé, l'environnement tétraèdre distordu autour du nickel observé dans la forme réduite de l'enzyme a pu être reproduit. L'utilisation de deux ligands chélates séparés plutôt que d'un seul ligand tétradentate dans la sphère de coordination du nickel confère la liberté de distorsion nécessaire à l'obtention de cette géométrie. Cette propriété entraîne néanmoins une instabilité accrue du complexe hétérodinucléaire Ni-Fe : en effet, **sc2** se décompose en **sc3** (Figure 10). L'atome de fer(0) adopte dans **sc2** une géométrie pyramide à base carrée (deux ligands CO et les deux thiolate pontants sont dans le plan, le troisième ligand CO en position apicale) qui reproduit également celle présente dans la forme réduite du site actif de l'enzyme. De plus, la distance séparant les atomes de nickel et de fer dans les composés **sc2** et **sc3** (2,47 et 2,48 Å respectivement) ainsi que l'angle dièdre NiS_2Fe de $80,3^\circ$ et $79,5^\circ$ respectivement, sont remarquablement proches des valeurs mesurées dans la forme réduite active de l'enzyme (2,53 Å et $89,0^\circ$ pour l'hydrogénase de *D.Gigas*).

Concernant la structure électronique de **sc2**, ce complexe est diamagnétique. Les deux descriptions formelles $\text{Ni}(\text{II})\text{Fe}(0)$ et $\text{Ni}(\text{I})\text{Fe}(\text{I})$ sont envisageables. La courte distance Ni-Fe suggère l'existence d'une interaction métal-métal qui pourrait expliquer le diamagnétisme

observé. Des calculs théoriques DFT ont mis en évidence le caractère covalent de la liaison entre les atomes de nickel et de fer résultant du recouvrement des orbitales d_{z^2} des deux métaux : la description formelle Ni(I)Fe(I) est donc la plus adaptée.^b Ainsi, malgré les coordinations tétraédriques de l'atome de nickel NiS₂P₂ et NiCS₂P₂ dans les complexes **sc2** et **sc3** respectivement, ces deux composés restent diamagnétiques du fait de l'existence d'une liaison Ni–Fe.

L'hapticité élevée de la coordination η^5 d'un métal par le ligand rigide cyclopentadiényle (Cp⁻) confère une stabilité thermique aux complexes correspondants. Le motif {FeCp} a donc été incorporé dans plusieurs modèles structuraux de l'enzyme.

Schröder et coll. ont ainsi synthétisé les complexes dinucléaires **sc4**, **sc5** et **sc6** (Figure 11) par réaction du précurseur [FeCp(CO)₂I] avec les complexes de nickel [Ni(dppe)(pdt)], [NiL¹] (où L¹ = bis(2-mercaptoéthyl)-1,2-dimercaptoéthane) et [NiL²] (où L² = N,N'-diméthyl-N,N'-bis(2-mercaptoéthyl)-bis(aminoéthyl)sulfure)) respectivement.⁶⁹ L'équipe de Rauchfuss a également synthétisé un complexe analogue à **sc6**, dans lequel le ligand dithioether-dithiolate du nickel a été remplacé par un autre ligand diamino-dithiolate (**ra1**).⁷⁰ Les paramètres structuraux de ces quatre modèles dinucléaires ainsi que ceux de l'enzyme sont donnés dans le Tableau 1.

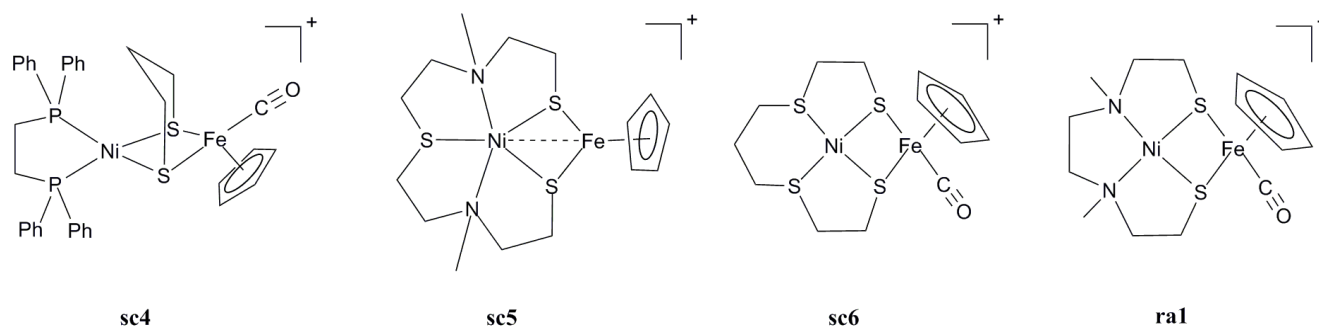


Figure 11 : modèles structuraux possédant un ligand cyclopentadiényle

Le motif {FeCp} impose une géométrie pseudo octaédrique autour du fer dans les quatre complexes **sc4-6** et **ra1**. Le composé **sc5** est atypique. En effet, la sphère de coordination du

^b Le complexe **sc2** a été utilisé de façon pertinente par Rauchfuss et coll. pour la synthèse d'un hydrure pontant Ni(II)–H–Fe(II) aisément formé par protonation de la liaison métal-métal de ce composé de bas degré d'oxydation (voir le dernier paragraphe de ce chapitre d'introduction bibliographique). Rauchfuss et coll. ont décrit, au cours de la rédaction de ce manuscrit, la synthèse et l'activité catalytique de réduction de protons en hydrogène de ce dérivé hydrure.

fer est incomplète et la distance Ni-Fe de 2,54 Å est remarquablement courte : pour comparaison, une distance de 3,17 Å est observée dans le complexe **sc6**. Ainsi, le complexe **sc5** reproduit les deux géométries observées autour du nickel et du fer dans la forme oxydée du site actif. Cependant, la courte distance Ni-Fe, corrélée à un angle dièdre plus ouvert que celui des composés **sc4** et **sc6**, est proche de la valeur mesurée dans la forme réduite de l'enzyme. De la même façon que pour le composé **sc2**, l'existence d'une interaction métal-métal est évoquée pour rationaliser ces observations.

Complexe	$d_{\text{Ni-Fe}}$ (Å)	angle NiS ₂ Fe (°)	géométrie de la coordination du Ni	géométrie de la coordination du Fe
Site actif réduit de <i>D.Gigas</i>	2,53	89,0	pseudo tétraédrique	pseudo pyramidale à base carrée
Site actif oxydé de <i>D.Gigas</i>	2,90	79,4	pseudo pyramidale à base carrée	pseudo octaédrique
sc4	2,78	65,5	pseudo plan carré	pseudo octaédrique
sc5	2,54	81,8	pseudo pyramidale à base carrée	pseudo octaédrique
sc6	3,17	42,0	pseudo plan carré	pseudo octaédrique
ra1	–	–	pseudo plan carré	pseudo octaédrique

Tableau 1 : comparaison des paramètres structuraux des modèles incorporant le motif {FeCp} avec ceux du site actif de l'enzyme de D.Gigas

L'équipe de Sellmann est parvenue, en 2002, à synthétiser un complexe dinucléaire Ni-Fe (**se1**) qui réunit les principales caractéristiques du site actif (Figure 12) : l'atome de nickel est coordonné par quatre atomes de soufre, et est relié *via* deux ponts thiolate au fer qui possède un ligand CO et deux ligands phosphines ; ces derniers modélisent les ligands cyanures du motif {Fe(CN)₂CO} du site actif dans la mesure où ce sont aussi des ligands σ -donneurs. Les chimistes ont également utilisés les ligands phosphines dans les complexes modèles de l'hydrogénase FeFe.⁷¹ Il s'agit du premier modèle dans lequel le nickel est coordonné par quatre fonctions thiolate. La distance Ni-Fe de 3,32 Å est cependant supérieure à celle observée au site actif de l'enzyme.

La synthèse de plusieurs autres composés dans lequel le nickel possède également un environnement entièrement soufré a été décrite en 2004 par Bouwman et coll. Le ligand 1,2-bis(4-mercapto-3,3-diméthyl-2-thiabutyl)benzene (H₂xbsms) dont la synthèse a été décrite en 2002 par la même équipe,⁷² est de type dithioéther-dithiolate sous la forme déprotonée (xbsms²⁻). Le complexe [Ni(xbsms)] a été mis en réaction avec les complexes de fer

[Fe₂(CO)₉], [Fe(CO)₂(NO)₂] et [Fe(CO)₄I₂] pour conduire aux composés dinucléaires [Ni(xbsms)Fe(CO)₄] de structure similaire à **da1** (Figure 8), [Ni(xbsms)Fe(NO)₂] analogue de **po1** (Figure 9) et [Ni(xbsms)Fe(CO)₂I₂] (**bo1**), respectivement. Ce dernier composé, thermiquement instable, n'a pas été cristallisé mais les données en spectrométrie de masse, infrarouge ainsi que l'analyse élémentaire attestent de la présence du motif Ni(μ -S)₂Fe dans ce complexe.

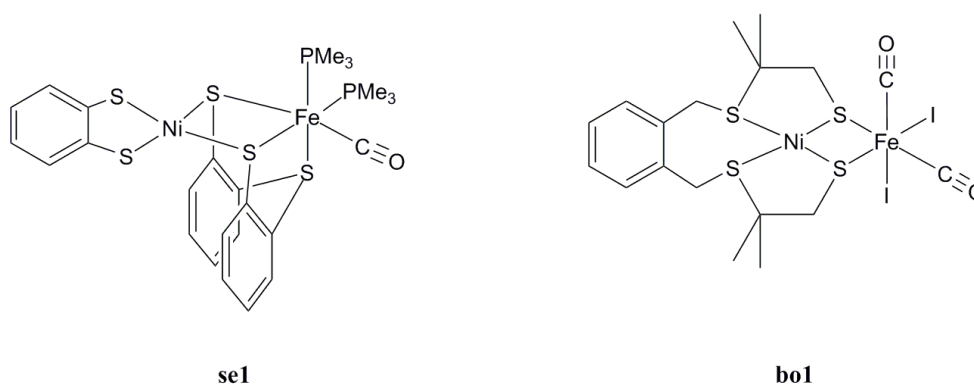


Figure 12 : modèles structuraux dans lesquels le nickel est exclusivement coordonné par des ligands soufrés

Ce n'est qu'en 2005, dix ans après la première résolution de la structure de l'hydrogénase NiFe, que Tatsumi et coll. ont obtenu un modèle structural dinucléaire Ni-Fe ayant un motif fer-cyanocarbonyle. En effet, outre un environnement totalement soufré autour du nickel, le complexe **ta1** (Figure 13) possède les ligands diatomiques CO et CN⁻ présents au site actif.⁷³ La synthèse de ce nouveau modèle a été rendue possible par le développement de complexes mononucléaires de fer contenant les ligands CO et CN⁻ par différents groupes.⁷⁴⁻⁸² Dans ce composé, la distance Ni-Fe de 3,05 Å et l'angle NiS₂Fe de 85° ont des valeurs proches des paramètres structuraux de la forme oxydée du site actif. Contrairement à la géométrie distordue de la coordination NiS₄ observée dans les différentes formes de l'enzyme, l'atome de nickel est ici dans une géométrie plan carré.

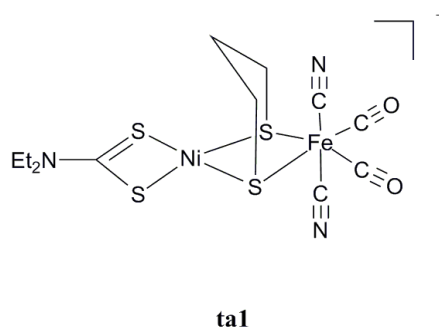


Figure 13 : premier modèle structural réunissant les principales caractéristiques du site actif : un environnement soufré autour de l'atome de nickel relié *via* deux ponts thiolate à un motif fer-cyanocarbonyle

En 2008, une nouvelle série de complexes dinucléaires Ni-Fe (Figure 14) ont été décrits par cette même équipe.⁸³ La stratégie adoptée pour la synthèse de ces composés a consisté en la réaction d'un précurseur tétranucléaire $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_3\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (**ta2**) avec différents ligands donneurs capables de briser les interactions faibles Ni-Br assurant le maintien de cette structure. Selon le ligand employé, trois géométries différentes autour du nickel ont pu être obtenues, la géométrie de l'atome de fer restant toujours octaédrique.

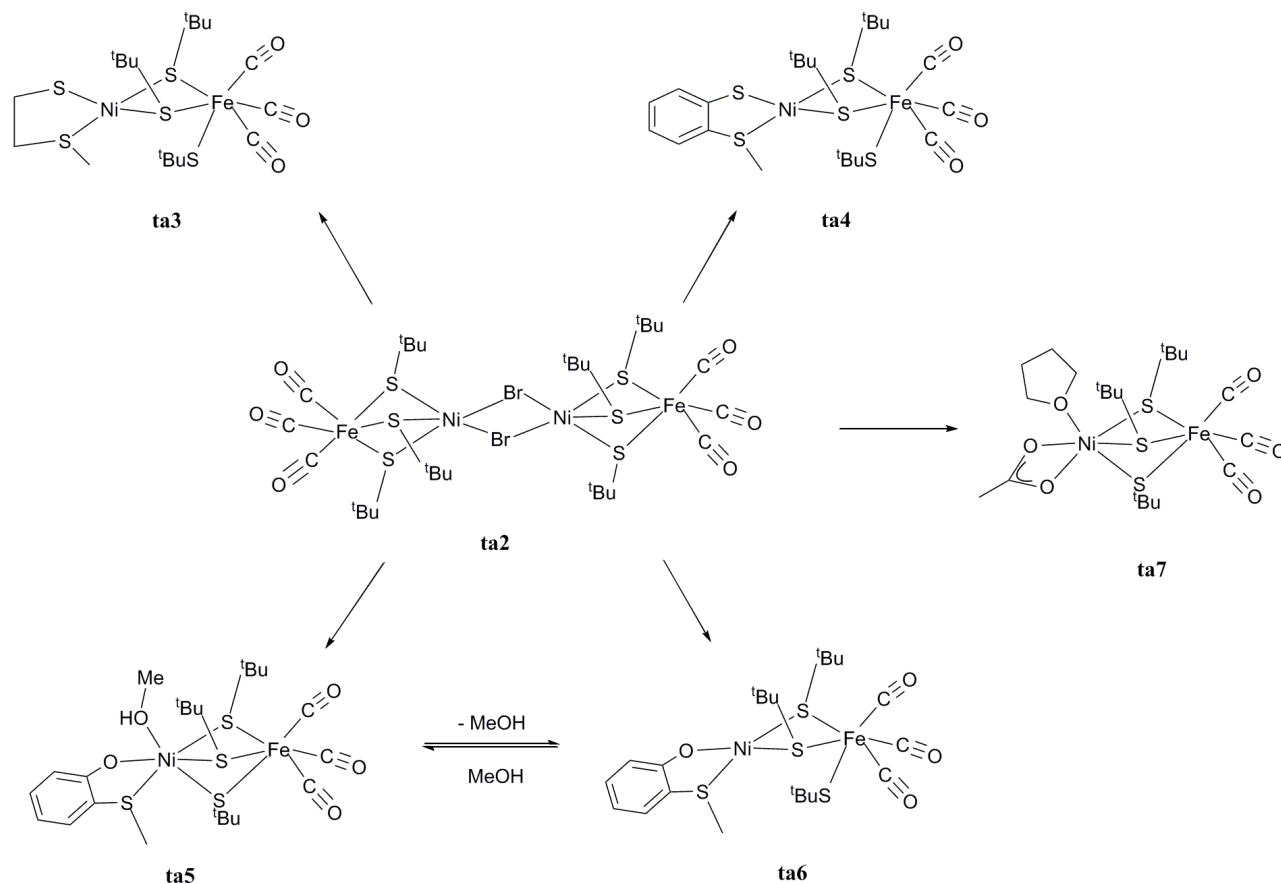


Figure 14 : modèles structuraux dinucléaires de type Ni-Fe(CO)₃ possédant 2 ou 3 ponts thiolate entre le nickel et le fer

L'utilisation de ligands bidentates de type thioéther-thiolate et thioéther-phénolate a conduit à la stabilisation par effet chélate des complexes **ta3**, **ta4** et **ta6** dans lesquels un des ligands tertbutyl thiolate pontant entre les deux métaux dans le précurseur tétranucléaire devient ligand terminal du fer. Les géométries autour des métaux dans le complexe **ta3** reproduisent celles observées dans la forme oxydée de l'enzyme (voir Tableau 2). Le complexe **ta6** est en équilibre dans le méthanol avec **ta5** qui coordine une molécule de solvant : les deux configurations haut spin (géométrie octaédrique) et bas spin (géométrie plan carré) observées pour l'ion nickel dans ces deux complexes sont donc proches en énergie. Enfin, la réaction du

complexe tétranucléaire avec le ligand à champ faible acétate favorise également la géométrie octaédrique haut spin observée autour du nickel dans le complexe **ta7**.

Complexe	$d_{\text{Ni-Fe}}$ (Å)	angle NiS ₂ Fe (°)	géométrie de la coordination du Ni	géométrie de la coordination du Fe
Site actif réduit de <i>D.Gigas</i>	2,53	89,0	pseudo tétraédrique	pseudo pyramidale à base carrée
Site actif oxydé de <i>D.Gigas</i>	2,90	79,4	pseudo pyramidale à base carrée	pseudo octaédrique
ta3	3,29	92,1	plan carré	octaédrique
ta4	3,23	90,1	plan carré	octaédrique
ta5	3,20	84,0	octaédrique	octaédrique
ta6	3,22	90,5	plan carré	octaédrique
ta7	3,13	82,5	octaédrique	octaédrique

Tableau 2 : paramètres structuraux de l'hydrogénase de *D.Gigas* et des complexes Ni-Fe(CO)₃ possédant des ponts thiolate entre les 2 métaux

L'intérêt de cette série de modèles structuraux provient de la variété de géométries qu'ils présentent autour du nickel ; en effet, au cours du cycle catalytique effectué par l'enzyme, la coordination de la molécule d'H₂ s'accompagne d'un changement de géométrie du nickel (dans l'hypothèse où l'activation de l'hydrogène est centrée sur ce métal) qui évolue de pseudo pyramide à base carrée (forme oxydée de l'enzyme) en octaèdre (forme réduite de l'enzyme).

Cependant, ces modèles s'avèrent être thermiquement instables en solution et doivent ainsi être manipulés à -40°C. Le complexe **ta1**, précédemment décrit par cette équipe, peut quant à lui être manipulé à 0°C pendant plusieurs heures sans subir de dégradation; cette différence de stabilité peut être interprétée en termes de rétrodonation électronique : le nombre de ligands carbonyles portés par l'atome de Fe(II) de **ta1** est inférieur à celui de la série de modèles **ta2-7** : ainsi, la rétrodonation électronique du fer vers chacun des ligands CO est plus forte dans **ta1**, d'où sa plus grande stabilité.

Début 2009, le groupe de Tatsumi a publié la synthèse du complexe dinucléaire [(CN)₂(CO)Fe(μ -tpdt)Ni(S₂CNEt₂)⁻ (**ta8** ; tpdt=3-thiapentanedithiolate) obtenu par réaction entre le complexe [Fe(CO)(CN)₂(tpdt)K]⁻ et le complexe de nickel [(PPh₃)NiBr(S₂CNEt₂)] déjà employé dans la synthèse de **ta1** (Figure 15). Ce composé réunit les trois principaux critères évoqués dans l'introduction de cette partie sur les modèles structuraux dans la mesure où le jeu de ligands du fer est très proche (avec la présence d'un ligand thiolate axial

supplémentaire) de celui présent au site actif de l'enzyme (*fac*-(CN)₂(CO)), contrairement au premier modèle dinucléaire synthétisé par le même équipe (**ta1**) dans lequel l'atome de fer possédait deux ligands CO et deux ligands CN.

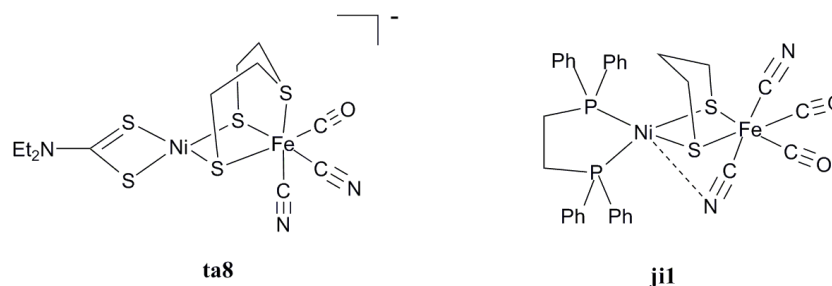
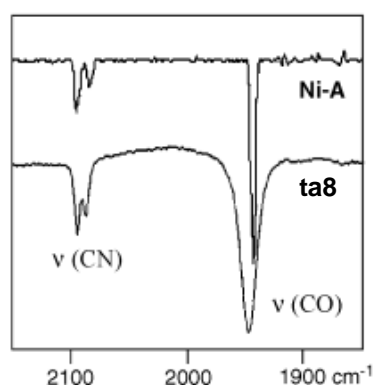


Figure 15 : modèles structuraux Ni-Fe(CO)₁ ou 2(CN)₂ possédants deux ponts thiolate entre les 2 métaux

Outre la géométrie de l'atome de fer, les propriétés électroniques du centre fer(II) sont également reproduites dans ce modèle : en effet, les bandes de vibration infrarouge $\nu(\text{CO})$ et $\nu(\text{CN})$ sont extrêmement proches de celle des états oxydés Ni-A, Ni-B et Ni-SU de l'enzyme (Figure 16).



Complexe / hydrogénase (état spectroscopique)	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$
ta8 (KBr)	2094	2083
" (CH ₃ CN)	2094	2089
Ni-A	2093	2082
Ni-B	2090	2079
Ni-SU	2100	2088

Figure 16 : comparaison des bandes de vibration CO/CN de plusieurs états de l'hydrogénase NiFe de *A. vinosum* et du complexe ta8 (spectre IR en pastille KBr)

Un autre élément modélise ce qui est observé au site actif de l'enzyme : dans la structure cristallographique de **ta8**, une molécule de méthanol établit une liaison hydrogène avec le ligand CN⁻ du complexe avec une distance N...O égale à 2,92 Å. Cette valeur est voisine des distances séparant les ligands CN⁻ du site actif de l'hydrogénase de *D. fructosovorans* des atomes d'oxygène et/ou d'azote des résidus sérine (2,9 Å) et arginine (2,8 Å) qui établissent des liaisons hydrogène avec ces ligands.

Néanmoins, la géométrie plan carré autour du nickel imposée par la rigidité du ligand dithiocarbamate, la saturation des positions de coordination du centre fer ainsi que la distance Ni-Fe élevée (3,30 Å) ne reflètent pas ce qui est observé au site actif.

Jiang et coll. ont publié en juillet 2009 la synthèse du complexe dinucléaire $[(\text{CN})_2(\text{CO})_2\text{Fe}(\mu\text{-pdt})\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**ji1**; H_2pdt =1,3-propanedithiol) obtenu par réaction entre le complexe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})_2(\text{pdt})\text{K}]^-$ et le complexe de nickel $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$ (Figure 15).⁶³ Sa structure est similaire à celle du composé **sc2** décrit par Schröder en 2005 (Figure 10). Cependant, contrairement à **sc2**, il n'y a pas de liaison métal-métal dans le composé **ji1**. La distance Ni-Fe est de 2,81 Å et le fer possède ici quatre ligands diatomiques, deux CO et deux CN^- dont un en position semi-pontante vers l'atome de nickel.

Les modèles structuraux présentés reproduisent –pour certains très fidèlement– certaines caractéristiques du site actif des hydrogénases NiFe : ligands diatomiques sur le fer, motif papillon $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}\}$, distances métal-métal, stéréochimies des atomes de nickel et de fer, degré d'oxydations etc... Ces composés dinucléaires Ni-Fe ont, pour certains, été caractérisés en électrochimie mais aucune activité en production/oxydation catalytique d'hydrogène n'a été décrite.^c Ceci peut s'expliquer par l'instabilité de certains de ces composés. Les complexes synthétisés par l'équipe de Tatsumi par exemple, sont les modèles structuraux les plus exacts mais souffrent d'une grande instabilité thermique en solution : leur manipulation s'effectue à basse température (entre 0 et -40°C), ce qui rend difficile la mise en œuvre des tests d'activité catalytique. Dans certains cas, on suppose que les auteurs n'ont tout simplement pas testé l'activité potentielle de leurs composés.

3 Les modèles fonctionnels

Un des objectifs de l'approche bio-inspirée est de mettre en relation structure et activité de l'enzyme afin de synthétiser des composés actifs de faible poids moléculaire. Seuls de tels modèles fonctionnels permettront de rationaliser et de valider cette approche et conduiront à une meilleure compréhension au niveau moléculaire des facteurs qui contrôlent et permettent l'existence d'une activité catalytique de réduction des protons en hydrogène, qui est l'activité recherchée au cours de cette thèse.⁵

^c Rauchfuss et coll. ont décrit, au cours de la rédaction de ce manuscrit, la synthèse et l'activité catalytique de réduction de protons en hydrogène d'un dérivé hydrure obtenu par protonation de la liaison métal-métal du complexe Ni-Fe **sc2** (voir le dernier paragraphe de ce chapitre).

Un modèle fonctionnel « parfait » présenterait une activité catalytique d'électroréduction de protons en hydrogène dans les conditions ambiantes *via* un mécanisme similaire à celui de l'enzyme. A minima, un modèle fonctionnel présente une activité, stœchiométrique ou catalytique, d'oxydation ou de production d'hydrogène (paragraphe 3.2).

Au cours de ce travail de thèse, l'activité recherchée en particulier a été la réduction électrocatalytique de protons en hydrogène. Les tests d'activité effectués pour évaluer et quantifier ce type précis d'activité de type hydrogénase seront précisés au paragraphe 3.1.

Les principales étapes de l'« activité hydrogénase » (interconversion H^+/H_2) sont, dans le sens de l'oxydation de H_2 , (i) l'activation de l'hydrogène qui conduit à (ii) la formation d'espèces hydrures qui sont ensuite (iii) oxydées à deux électrons pour libérer des protons.

Les intermédiaires de ces trois étapes réversibles sont communs à la production d'hydrogène qui est initiée par des étapes de protonation et de réduction du métal aboutissant à la formation de dérivés hydrures qui conduisent, selon un mécanisme homolytique ou hétérolytique, à la libération de H_2 . Ces aspects de mécanismes et de structure d'intermédiaires seront abordés au Chapitre 3.

3.1 Evaluation électrochimique des performances d'un catalyseur homogène d'électroréduction de protons

L'activité particulière qui nous intéresse au cours de cette thèse est la réduction catalytique de protons en hydrogène. Préalablement à la description des modèles fonctionnels du site actif des hydrogénases NiFe, les principales notions nécessaires à la description de l'activité des catalyseurs présentés par la suite sont précisées dans ce paragraphe. Nous nous attacherons également à décrire les techniques utilisées pour mettre une telle activité en évidence et à définir les principaux paramètres de l'évaluation électrochimique de ces catalyseurs.

L'évaluation d'électrocatalyseurs de production d'hydrogène se fait dans les conditions de la catalyse homogène : les complexes sont en solution, en interaction avec le substrat (source de protons). Cependant, il s'agit également d'une réaction en phase hétérogène puisque les électrons sont fournis par l'électrode.

La réaction évaluée est la réduction électrochimique des protons en hydrogène ou *her* (pour « hydrogen evolution reaction ») : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

Alternativement, l'oxydation de l'hydrogène en présence d'une base se ferait selon la réaction suivante : $\text{H}_2 + 2\text{B} \rightarrow 2\text{e}^- + 2\text{BH}^+$.

3.1.1 Définition de la surtension

La réduction directe de protons sur une électrode (catalyse hétérogène) est un phénomène polyélectronique lent sur la plupart des matériaux d'électrode. Ce phénomène dépend notamment des vitesses de transfert de charge et de transport de matière à l'électrode, ainsi que de la force de l'interaction M-H où M est le matériau d'électrode. Dans les conditions de la mesure, le potentiel électrochimique auquel cette réaction se produit avec une vitesse appréciable est plus négatif que le potentiel standard du couple H^+/H_2 : il est nécessaire de fournir un supplément d'énergie. Ceci définit le « potentiel d'activation » ou « surtension » qui correspond à la valeur absolue de la différence entre le potentiel où la réaction électrochimique est effectivement observée (E_{her}) et son potentiel thermodynamique tabulé ($E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$).

Se pose alors le problème de la mesure du potentiel E_{her} . Dans le cas de la catalyse hétérogène sur un matériau d'électrode, lorsque le processus électrochimique est uniquement contrôlé par la cinétique de transfert de charge à l'électrode et la diffusion des protons vers l'électrode, le formalisme de Tafel⁸⁴ permet d'accéder facilement à la valeur de E_{her} , à partir des données de voltammétrie. Dans notre cas, la réaction dépend également de la diffusion du catalyseur en solution et vers l'électrode. La voltammétrie linéaire sur électrode tournante serait une technique adaptée pour approcher au mieux la valeur de E_{her} . Cependant, dans certaines de nos conditions expérimentales, en présence d'acide, des phénomènes de dépôt empêchent parfois l'exploitation des voltammogrammes obtenus par cette technique. Nous avons donc choisi, comme la plupart des acteurs de ce sujet, de systématiquement mesurer E_{her} comme le potentiel de pic cathodique sur les voltammogrammes cycliques enregistrés en présence de 3 équivalents de H^+ afin de pouvoir comparer entre eux les différents catalyseurs étudiés.

La surtension est la grandeur de choix pour comparer nos catalyseurs entre eux et avec ceux décrits dans la littérature. Le raisonnement en termes de surtension permet de s'affranchir du problème de l'utilisation d'électrodes de référence variées par différents groupes, de même que des différentes conditions d'étude (solvant, nature de la source de protons). Dans ce manuscrit, nous indiquerons les potentiels par rapport à Ag/AgCl qui est l'électrode de

référence que nous avons utilisée^d mais nous avons également ajouté le ferrocène comme référence interne dans toutes nos expériences.

La Figure 17 illustre la notion de surtension dans le cas de la réduction électrocatalytique de l'acide acétique dans un solvant organique (CH_3CN) sur différents matériaux d'électrode : le potentiel thermodynamique du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2$ est de $-0,99 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (indiqué en traits pointillés sur la figure).⁸⁵ Dans ce solvant, la réduction de l'acide acétique en hydrogène est catalysée sur platine avec une faible surtension d'environ 300 mV .^e Elle est catalysée sur mercure avec une surtension beaucoup plus élevée (environ $1,3 \text{ V}$).

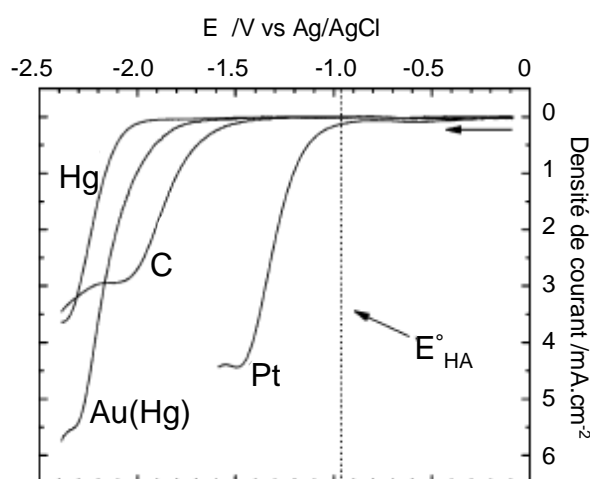


Figure 17 : voltammogrammes de 10mM d'acide acétique dans une solution 0,1 M de $n\text{-NH}_4\text{PF}_6$ dans CH_3CN à $1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ sur différents matériaux d'électrodes (C désigne l'électrode de carbone vitreux)

Un de nos objectifs étant de remplacer le platine, les électrocatalyseurs visés devront présenter une activité à un potentiel le plus proche possible du potentiel thermodynamique. La surtension doit être la plus faible possible, idéalement du même ordre voire plus faible que celle observée sur le platine. La Figure 18 schématise l'accélération de la réaction électrochimique *via* l'ajout d'un catalyseur en solution qui permet d'augmenter les vitesses de transport de matière et/ou de transfert de charges : la réaction de réduction des protons par le catalyseur médiée par la réduction du catalyseur à l'électrode est plus rapide que la réduction directe des protons à l'électrode.

^d Pour obtenir les valeurs de ces potentiels par rapport à Fc^+/Fc (dans le DMF), il suffit de leur soustraire $0,53 \text{ V}$.

^e Dans l'eau, la surtension observée sur platine serait voisine de zéro.

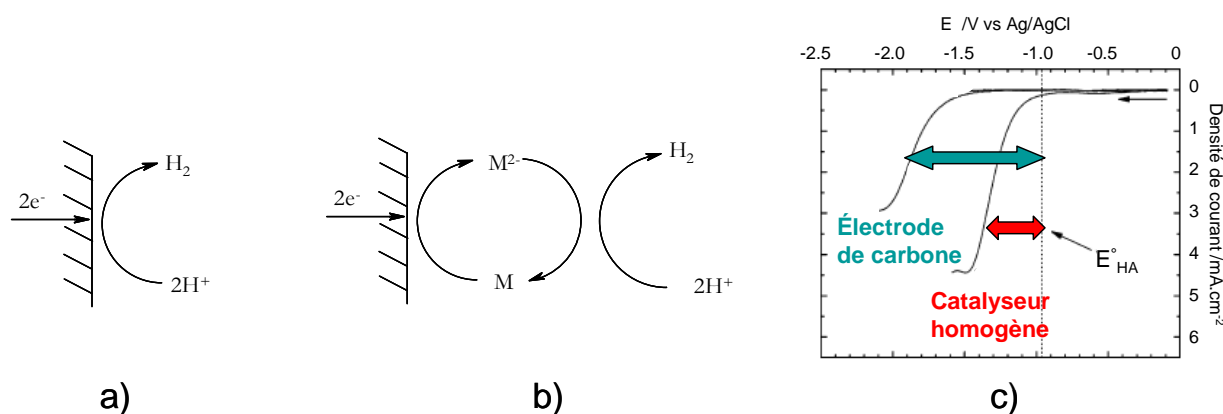


Figure 18 : schémas simplifiés de la catalyse hétérogène (à l'électrode, a)), homogène (par une espèce rédox soluble M , b)) de la réduction électrochimique de protons et illustration de la diminution de la surtension par l'utilisation d'un catalyseur en solution (c)

Un de nos objectifs est donc d'abaisser au maximum cette surtension qui constitue une baisse du rendement énergétique de la réaction puisqu'elle correspond à un apport énergétique supplémentaire par rapport à ce qui est requis par la thermodynamique.

Le catalyseur « idéal » d'électroproduction d'hydrogène présente donc une vitesse de catalyse élevée (courants élevés) avec une faible surtension. Pour modéliser parfaitement la catalyse effectuée par les hydrogénases NiFe, celui-ci devrait, de plus, fonctionner dans des conditions les plus proches possibles de celles de l'enzyme, à savoir dans l'eau à un pH voisin de 7 et à un potentiel faiblement négatif de l'ordre de -400 mV vs ENH.

3.1.2 Méthodologie

3.1.2.1 Choix de l'électrode

Afin de procéder à l'évaluation électrochimique de catalyseurs homogènes de production d'hydrogène, il convient ainsi de choisir un matériau d'électrode présentant une grande surtension (dans les limites du domaine d'électro-inactivité du solvant utilisé) de façon à ce que la réduction directe des protons à l'électrode ne soit pas en compétition avec la réduction catalysée par le complexe testé. Le cas échéant, la contribution de la réduction directe de l'acide à l'électrode doit être soustraite au courant total observé. D'après la Figure 17, les électrodes de carbone (est par ailleurs utilisé comme substrat conducteur dans de nombreux dispositifs technologiques) ou de mercure (toxique) sont les plus adaptées : ce sont celles qui seront généralement utilisées dans nos expériences.

3.1.2.2 Choix de l'acide

Différentes sources de protons peuvent être utilisées (Tableau 3). Le potentiel standard du couple HA/H₂ qui sert à évaluer la surtension dépend du solvant et du pK_a de l'acide AH employé.⁸⁵ Comme indiqué précédemment, l'objectif est d'observer la catalyse de réduction de l'acide AH la plus efficace possible (courants élevés) avec une faible surtension. En d'autres termes, le potentiel E_{her} doit être le moins négatif possible (le plus proche du potentiel de la catalyse observée sur platine par exemple) en utilisant l'acide le plus faible possible comme donneur de protons.

acide	DMF	
	pK _a	E° _{HA}
acide trifluorométhanesulfonique (TfOH; acide triflique)	dissocié	-0,24
acide <i>p</i> -toluène sulfonique (TsOH)	2,6	-0,39
acide méthanesulfonique	3,0	-0,42
pyridinium	3,3	-0,43
acide trichloroacétique (TCA)	3,5	-0,45
anilinium	3,7	-0,46
acide trifluoroacétique (TFA)	4,1	-0,48
chlorure de triéthylammonium	9,2	-0,78
acide acétique	13,2	-1,02

Tableau 3 : potentiels standards et constante de dissociation dans de différents acides dans le DMF (les potentiels sont donnés par rapport à Ag/AgCl)

3.1.2.3 Expériences d'électrochimie

Afin d'évaluer les propriétés électrocatalytiques des complexes synthétisés, deux expériences complémentaires doivent être menées, utilisant des techniques électrochimiques adaptées : les expériences de voltammétrie cyclique, d'une part, mettent en évidence l'activité électrocatalytique, si elle est suffisamment rapide. Les expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé, d'autre part, couplée à la coulométrie et à la détermination du volume d'hydrogène dégagé, permettent d'évaluer les performances catalytiques des composés testés sur des temps longs et ainsi de quantifier la stabilité du catalyseur en solution.

Ces deux types d'expériences sont menés dans des solvants non-aqueux, classiquement dans des solvants polaires aprotiques (DMF ou CH₃CN) adaptés à la préparation de solutions électrolytiques. Ces solvants favorisent la solubilisation des sels électrolytes supports et la dissociation des acides faibles.

Les modes opératoires standardisés suivis lors de nos expériences sont précisés dans la Partie Expérimentale.

- *la voltammétrie cyclique :*

La réduction des protons en hydrogène catalysée par un complexe moléculaire en solution peut être détectée en voltammétrie cyclique. Cette technique permet de balayer une large gamme de potentiels pour la réduction des protons. Ainsi, même pour des catalyseurs présentant des surtensions importantes, cette technique nous renseigne sur leur activité.

Lors d'ajouts successifs de quantités d'acide à une solution électrolytique contenant un catalyseur de réduction de protons, une vague cathodique irréversible est alors observée. Elle correspond à la formation de dihydrogène gazeux qui quitte rapidement la couche de diffusion. Le comportement d'une vague électrocatalytique dans le cas simple d'un mécanisme EC (réaction électrochimique suivie d'une réaction chimique) est illustré Figure 19 : si une réaction chimique rapide suit un processus électrochimique, le potentiel de pic associé à cette vague diminue en valeur absolue par rapport à celui du processus électrochimique pur. Si la réaction chimique régénère l'espèce de départ, le processus devient catalytique et la vague précédente augmente en intensité. La vague propre du catalyseur peut être observée à la suite de la vague électrocatalytique si la vitesse de catalyse est très élevée car dans ce cas, le catalyseur aura consommé tout le substrat de la couche de diffusion (régime de catalyse totale).^{86, 87} D'autres régimes sont possibles selon les différents paramètres cinétiques et thermodynamiques du système et conduisent à des allures différentes pour les vagues catalytiques.

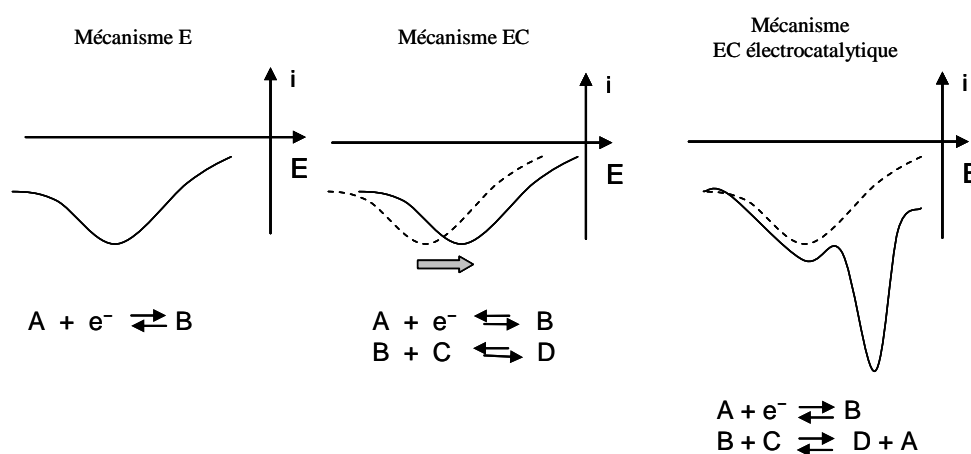


Figure 19 : évolution d'une vague électrochimique en voltammétrie cyclique selon le mécanisme

- *la coulométrie à potentiel contrôlé* :

La voltammétrie cyclique détecte l'existence ou non d'une activité catalytique d'électroréduction de protons pour un composé, en donnant accès à la valeur du potentiel d'électrocatalyse (E_{her}) dans les conditions de l'expérience. La coulométrie à potentiel contrôlé permet quant à elle de mesurer la charge traversant l'électrode de mesure au cours du temps à un potentiel donné. On évalue ainsi la catalyse effectuée par ce composé sur des temps plus longs, c'est à dire sa stabilité en solution, au fur et à mesure des cycles catalytiques accomplis.

Afin de contrôler l'état de surface de l'électrode de mesure (éviter le dépôt du catalyseur sur l'électrode, par exemple) nous avons effectué les électrolyses à potentiel contrôlé sur une nappe de mercure. L'utilisation de cette surface permet également de minimiser la contribution de la réduction directe de l'acide sur l'électrode au courant de catalyse global mesuré. En effet, la surtension observée pour la réduction d'un acide dans un solvant donné est plus grande sur mercure que sur carbone (Figure 17).

Les expériences de coulométrie à potentiel contrôlé sont de plus couplées à la détection (par chromatographie en phase gazeuse, CPG) et à la mesure du volume du gaz dégagé au cours de l'électrolyse.

3.1.2.4 Paramètres catalytiques

Les expériences décrites ci-dessus donnent accès à plusieurs paramètres cinétiques et thermodynamiques d'évaluation et de comparaison des catalyseurs :

(i) le **potentiel d'activation** ou **surtension** : comme défini au paragraphe 3.1.1, il s'agit de la différence entre le potentiel du pic catalytique observé en voltammétrie cyclique (réduction de l'acide H^+ utilisé catalysée par le complexe testé) et la valeur tabulée du potentiel standard du même couple H^+/H_2 .

Comme nous l'avons déjà évoqué au paragraphe 3.1.1, il est parfois difficile de déterminer précisément la valeur du potentiel d'électrocatalyse notamment à cause des phénomènes de dépôt à l'électrode qui rendent délicates les expériences de voltammétrie linéaire sur électrode tournante. Afin de comparer entre eux les différents catalyseurs étudiés, la valeur du potentiel de pic électrocatalytique est donc systématiquement prise sur le voltammogramme cyclique correspondant à l'ajout de trois équivalents d'acide par rapport au catalyseur. La valeur du potentiel standard du couple H^+/H_2 dépend de la source de protons utilisée et de son pKa dans

le solvant d'étude. Dans le cas où celle-ci n'est pas tabulée, il est possible d'approcher cette valeur en effectuant une expérience de voltammétrie cyclique sur une électrode de platine et en tenant compte d'une surtension d'environ 300 mV sur cette surface (Figure 17).⁸⁵

(ii) la **fréquence de cycle** qui correspond à la vitesse de la catalyse. Une grande fréquence de cycle correspond à un courant de pic catalytique i_c élevé. Ainsi, à partir des données obtenues en voltammétrie cyclique, le graphe du rapport i_c/i_p (où i_p est le courant de pic d'un processus monoélectronique) en fonction du nombre d'équivalents d'acide ajoutés permet de comparer les vitesses des différents catalyseurs testés.

(iii) la **stabilité** du catalyseur. C'est au cours des expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé effectuées sur plusieurs heures et en présence d'un grand nombre d'équivalents d'acide que l'on évalue cette propriété. Elle est estimée par le nombre total de cycles catalytiques (également désignés dans la suite par le terme « turnovers ») effectués dans les conditions de l'expérience (**TON total**). Il est important de préciser que la vitesse de l'électrolyse (TOF pour Turn-Over Frequency) donnée dans les tableaux de résultats des chapitres suivants est calculée en divisant le TON total par la durée de l'électrolyse. Cette grandeur est limitée par les phénomènes de diffusion des espèces électroactives vers l'électrode dans la cellule d'électrochimie et ne donnent souvent pas accès aux paramètres cinétiques intrinsèques de la réaction catalytique. Ceux-ci peuvent être déterminés, à l'aide du logiciel DigiElch, par la simulation des voltammogrammes cycliques expérimentaux (voir Chapitre 3, paragraphe 2.2).

(iv) le **rendement faradique** : il correspond au rendement de la réaction de réduction des protons en hydrogène par le catalyseur par rapport à la quantité d'électrons fournis au système. Tous les électrons fournis à la solution électrolysée ne sont pas forcément utilisés pour la seule réaction de réduction des protons par le catalyseur. Les réactions secondaires peuvent exister comme une réaction du solvant ou d'espèces électroactives parasites présentes dans le milieu (c'est pour cela qu'une pré-électrolyse de la solution électrolytique avant l'ajout du catalyseur est systématiquement effectuée, voir Partie Expérimentale), voire la décomposition du catalyseur. Le rendement faradique est donc calculé comme le rapport entre le volume d'hydrogène effectivement produit et le volume d'hydrogène dégagé correspondant à la charge mesurée.

Les deux techniques électrochimiques couplées (voltammétrie cyclique et coulométrie à potentiel contrôlé couplée à la détection et à la mesure de l'hydrogène formé) sont indispensables à l'évaluation sérieuse d'un catalyseur de réduction de protons en hydrogène. Elles nous permettent d'accéder aux paramètres électrocatalytiques présentés ci-dessus.

3.2 Systèmes présentant une activité catalytique de production ou d'oxydation d'hydrogène

D'après les études structure/activité menées sur l'hydrogénase NiFe, l'activité catalytique de l'enzyme est centrée sur le nickel. Ainsi, bien avant la connaissance de la structure des hydrogénases NiFe, les complexes mono- ou di-nucléaires de nickel avaient été décrits pour la production d'hydrogène. La famille s'est enrichie par la suite de l'approche biomimétique qui a donné lieu à la description de complexes dinucléaires Ni-Ru et de complexes trinucéaires, puis très récemment dinucléaires, contenant les deux métaux nickel et fer.

3.2.1 Complexes mononucléaires de nickel

De nombreux complexes mononucléaires de nickel généralement plan carré présentent des activités intéressantes en catalyse de production (ou d'oxydation) d'hydrogène. Le Tableau 4 (page 48), rassemble les performances des électrocatalyseurs de production d'hydrogène qui vont être présentés dans les paragraphes suivants.

Une première génération de composés est constituée de complexes de Ni macrocycliques possédant des sphères de coordination tétraazotées (Figure 20). Les complexes Ni-cyclames **ei1** et **sa1**, synthétisés par les équipes de Eisenberg et de Sauvage respectivement, sont parmi les premiers composés décrits comme catalyseur de production d'hydrogène à partir d'eau. Cependant, les activités atteintes par ces complexes restent modérées : 6 TON.h⁻¹ pour le complexe **ei1** lors d'une électrolyse menée à -1,6 V vs Ag/AgCl dans un mélange acétonitrile : eau = 1 : 2 et 8 TON.h⁻¹ en solution aqueuse (pH=7) pour **sa1** à -1,5 V vs ECS (Electrode au Calomel Saturée). La surtension correspondante permettant une comparaison de ces performances à celles des autres catalyseurs est donnée Tableau 4 page 48. Le mécanisme catalytique du composé **ei1** implique une espèce Ni^{III}-H qui a été caractérisée au cours d'expériences de radiolyse pulsée.⁸⁸

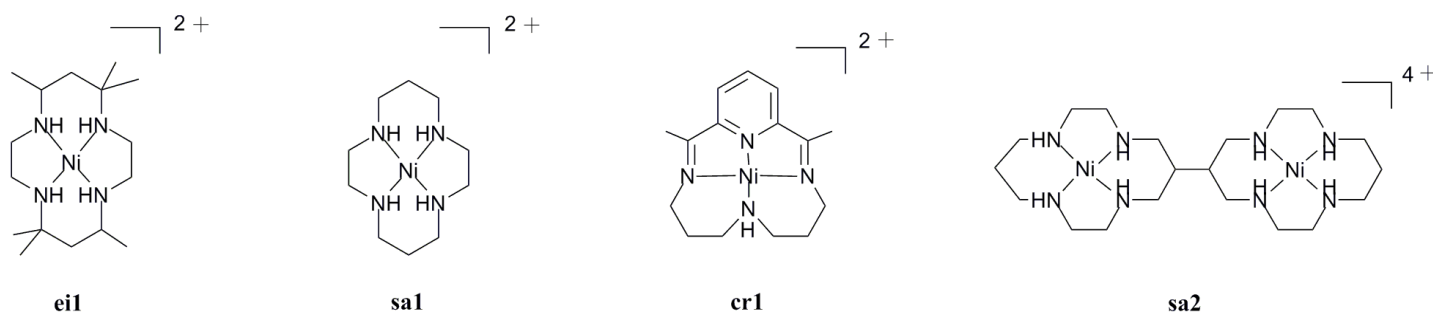


Figure 20 : catalyseurs de production d'hydrogène à base de nickel en environnement azoté

Le complexe **cr1** qui possède trois types de ligands azotés différents (imine, amine et pyridine) a montré une activité catalytique de $1 \text{ TON}\cdot\text{h}^{-1}$ maintenue durant les 12 h d'une expérience d'électrolyse effectuée à $-1,1 \text{ V}$ vs Ag/AgCl en solution aqueuse (pH 2). Le mécanisme catalytique proposé par Crabtree et coll. est initié par une réduction monoélectronique localisée sur le ligand suivie d'une protonation au niveau du métal qui conduit au dérivé hydrure $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-H}$ postulé comme espèce active du cycle catalytique de production d'hydrogène.⁸⁹

Le complexe bis-cyclame de nickel **sa2** présente une activité 8 fois supérieure à celle du mono-cyclame également décrit par Sauvage, soit $67 \text{ TON}\cdot\text{h}^{-1}$ dans les mêmes conditions d'électrolyse.⁹⁰ La différence de performance entre les complexes mono- et di-nucléaire s'observe également sur les voltammogrammes cycliques de ces composés enregistrés en solution aqueuse à pH 7,4. Une vague catalytique de production d'hydrogène totalement réversible est observée sur le voltammogramme de **sa2** au potentiel du couple $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$; sur le voltammogramme cyclique du complexe mononucléaire **sa1** en revanche, la production catalytique d'hydrogène est observée 80 mV en dessous du potentiel de réduction du centre Ni^{II} . Une explication possible mais non démontrée est l'implication d'un intermédiaire dihydrure $[\text{bis-cyclame}(\text{Ni}^{\text{III}}\text{-H})_2]^{4+}$ dans le cycle catalytique de **sa2**. La distance entre les deux ligands hydrures a été évaluée par les auteurs à l'aide de modèles moléculaires entre 5 et 8 Å.

La deuxième génération de complexes mononucléaires de nickel catalysant l'interconversion H^+/H_2 incorporent des ligands soufrés pertinents dans le cadre de la modélisation du site actif de l'hydrogénase (Figure 21).

Le complexe **cr2** synthétisé par Crabtree⁹¹ ainsi que les composés **se3-5** décrits par Sellmann et coll.⁹² catalysent, à l'image des hydrogénases NiFe, l'échange H/D qui est un test classique utilisé sur les enzymes. Cependant, une évaluation des propriétés catalytiques de réduction de protons en hydrogène par les techniques électrochimiques classiques n'a pas été décrite pour

ces composés. Le test H/D effectué n'indique rien sur la capacité de ces complexes à catalyser l'oxydation d'H₂ ou la réduction de H⁺; cela prouve l'activation de H₂ sur ces composés conduisant à la formation de ligands hydrures échangeables.

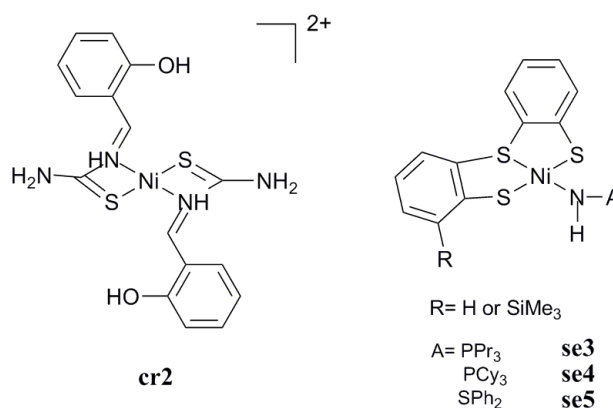


Figure 21 : catalyseurs d'échange H/D à base de nickel en environnement soufré

Les caractéristiques structurales de ces composés mononucléaires qui semblent essentielles pour leur activité sont l'existence d'un site de coordination du nickel vacant d'une part, et un site basique adjacent au métal d'autre part. Ainsi, dans un mécanisme possible de l'échange H/D catalysé par le composé **se3**,⁹² la rupture hétérolytique de D₂ serait assisté par les sites basiques que sont les thiolate coordonnant le nickel, suivi d'un échange rapide D⁺/H⁺ avec le proton acide de la fonction iminophosphorane voisine.

Une autre stratégie a consisté en l'utilisation de ligands phosphines, donneurs mous, autour du nickel. Dans le premier complexe de ce type (**ho1**, Figure 22) décrit par Holm et coll. en 1996, le nickel est coordonné par un ligand pentadentate bis(5-(diphénylphosphino)-3-thiapentanyl)amine (psnet); l'espèce réduite [Ni(psnet)]⁺ réduit des acides (HCl, HBF₄·Et₂O) en H₂ avec de bons rendements mais de manière stœchiométrique seulement.⁹³ Le complexe de nickel(0) bis-diphosphine **he1** décrit par Henderson en 2002, est capable de produire HD et D₂ à partir de DCl^{94, 95} et de catalyser faiblement l'oxydation d'hydrogène en présence d'une base externe: la constante d'équilibre de la réaction du complexe avec H₂ en présence d'anisidine (pKa 11,3) est de 0,00052 ± 0,00015 atm⁻¹.⁹⁶

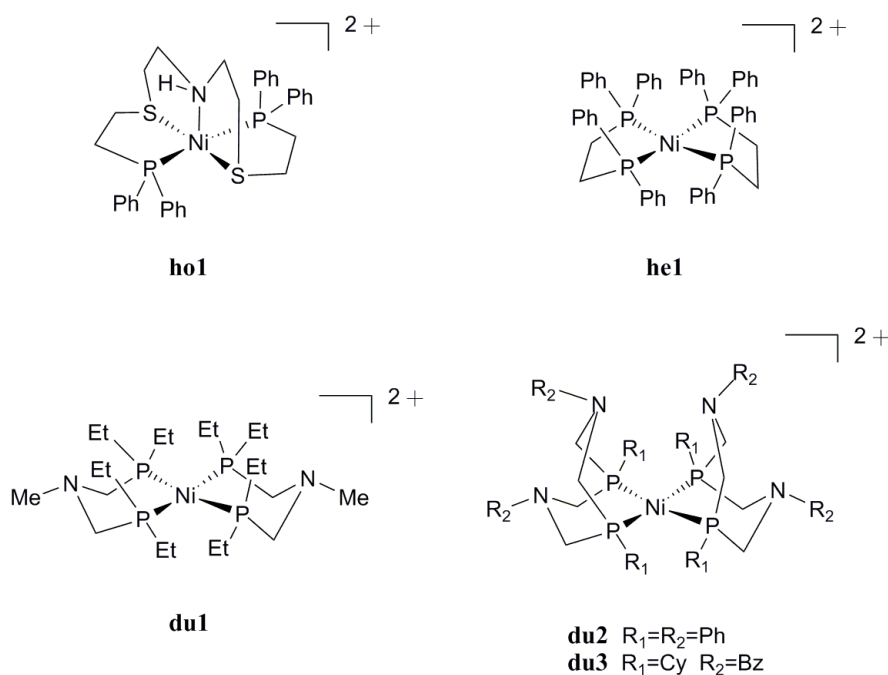


Figure 22 : catalyseurs d'interconversion H^+/H_2 à base de nickel possédant des ligands phosphorés chélatants

DuBois et coll. ont utilisé une sphère de coordination similaire autour du nickel (ligands diphosphines) mais dans laquelle ont été introduits des sites basiques (groupements amines) jouant le rôle de relais de protons entre la solution et le métal. Ces sites protonables modélisent les ligands thiolate terminaux du nickel présents au site actif des hydrogénases NiFe et impliqués dans un des mécanismes catalytiques proposés pour l'enzyme. Dans le site actif de l'hydrogénase FeFe, la fonction amine du ligand pontant azadithiolate jouerait également un rôle d'assistance à la rupture hétérolytique de H_2 (Figure 24). Dans les complexes de DuBois et coll., la proximité spatiale de ces sites accepteurs de protons avec le site métallique accepteur d'hydrure permet d'accélérer les transferts de protons. De plus, la flexibilité des ligands bis-diphosphines permet une distorsion tétraédrique de l'environnement du métal qui, sur la base d'étude de chimie théorique, faciliterait la formation d'un hydrure.^{97, 98} Ces éléments favorisent donc cinétiquement et thermodynamiquement la rupture hétérolytique intramoléculaire de H_2 conduisant à un intermédiaire possédant un ligand hydrure sur le nickel et une fonction amine protonnée.

Ainsi, le complexe **du1** (Figure 22) catalyse l'oxydation de H_2 assistée par une base externe (la triéthylamine, qui déprotonne les sites basiques protonnés après rupture de la molécule de H_2 , voir Figure 23) à un potentiel de +0,1 V vs $Fc^{+/0}$, ce qui correspond à une faible surtension (150 mV) ; cependant, seulement 8 turnovers sont atteints après 6 h d'électrolyse. Le

processus catalytique étant trop faible pour être observé en voltammétrie cyclique sous 1 bar d' H_2 , les auteurs ont estimé une fréquence de turnover pour ce catalyseur inférieure à $0,5 \text{ s}^{-1}$.

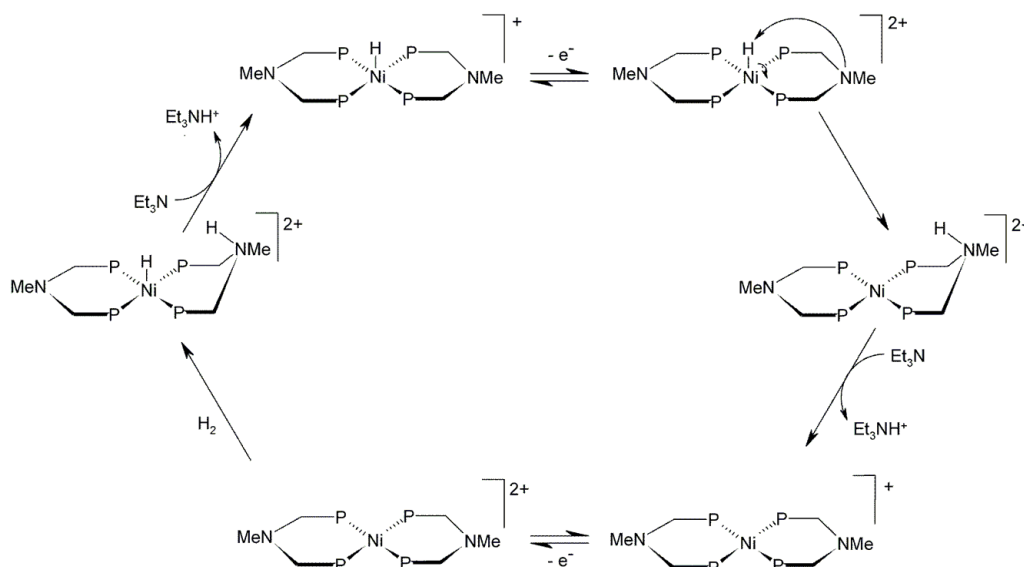


Figure 23 : mécanisme d'oxydation catalytique de H_2 par le composé du1 possédant des sites basiques

L'ajout de deux sites basiques supplémentaires dans la seconde sphère de coordination du métal ainsi que la modulation des caractéristiques stériques et électroniques des substituants des groupements phosphines et amines ont permis d'augmenter considérablement l'activité de ce type de catalyseur. Ainsi, les ligands diphosphines cycliques employés dans les composés **du2** et **du3** (Figure 22) possèdent chacun deux sites basiques azotés adjacents au métal ($d_{\text{Ni}\cdots\text{N}} = 3,3 \text{ \AA}$ en moyenne) dans les complexes formés. De cette manière, il y a toujours une des boucles d'un des deux ligands bidentates qui adopte une conformation bateau qui permet à la fonction amine d'interagir de façon optimale avec un ligand hydruro ou une molécule de dihydrogène liée au nickel.

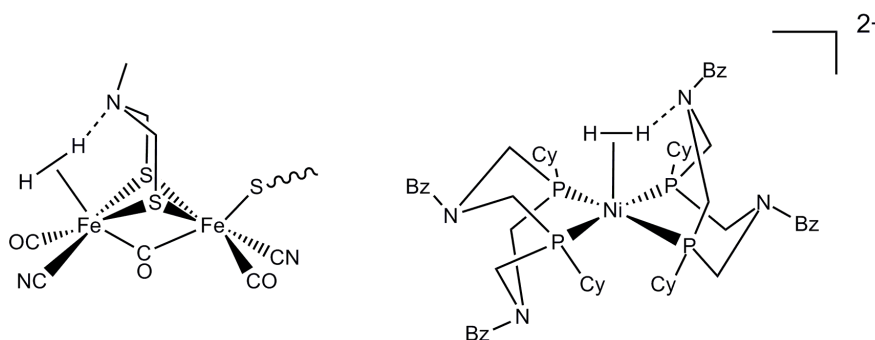


Figure 24 : optimisation de l'interaction H_2 -site basique au site actif de l'hydrogénase FeFe (gauche) et au sein du complexe du3 (droite)

La nature des substituants des fonctions amines portées par les ligands diphosphines des complexes **du2** et **du3** orientent l'activité de ces composés en production ou oxydation d' H_2 . Le complexe **du2** dont les fonctions amines possèdent des substituants phényle catalyse la réduction de l'acide triflique en hydrogène dans l'acétonitrile à un potentiel de $-0,86$ vs $Fc^{+/0}$, soit $-0,44$ V vs Ag/AgCl, ce qui correspond à une surtension de 200 mV (Tableau 4). Seuls 6,5 turnovers sont effectués dans l'expérience d'électrolyse décrite par les auteurs, du fait de la dégradation du catalyseur en présence d'une concentration trop élevée (0,1 M) en cet acide fort ($pK_a(\text{acide triflique}) = 2,6$ dans l'acétonitrile).⁹⁹ Cependant, DuBois et coll. ont calculé des valeurs de fréquences de turnover sur la base de résultats d'expériences de voltammétrie cyclique : celle-ci sont comprises entre 130 et 350 s^{-1} selon la source de protons utilisée,¹⁰⁰ acide triflique ou DMF protonné (dilution d'acide triflique dans le DMF, $pK_a = 6,1$ dans l'acétonitrile) respectivement. Ces valeurs sont issues d'études cinétiques effectuées à partir de voltammogrammes cycliques enregistrés pour plusieurs concentrations d'acides et plusieurs vitesses de balayage. Elles ne prennent pas en compte la stabilité du catalyseur qui est pourtant une caractéristique essentielle.

La fonction amine portant les substituants cyclohexyle et benzyle dans le complexe **du3** est plus basique et oriente l'activité catalytique de ce composé en oxydation d'hydrogène. Une fréquence de turnover de 10 s^{-1} à 200 mV vs Ag/AgCl dans l'acétonitrile, sous 1 bar d' H_2 et en présence d'un excès de base (triéthylamine) a pu être calculée par une étude cinétique similaire à celle effectuée pour la production d'hydrogène.

	E_{her}	Electrolyse			
		conditions	surtension	potentiel appliqué	TON
cr1	$-1,10$ V vs ECS	solution aqueuse pH 2	740 mV	$-1,10$ V vs Ag/AgCl	12,7 (12 h)
sa2	$-1,60$ V vs ECS	solution aqueuse pH 7	840 mV	$-1,50$ V vs SCE	100 (1,5h)
sa1	$-1,57$ V vs ECS	solution aqueuse pH 7	910 mV	$-1,50$ V vs SCE	12 (1,5h)
du2	$-0,86$ V vs $Fc^{+/0}$	TfOH dans CH_3CN	200 mV	$-0,94$ V vs $Fc^{+/0}$	6,5

Tableau 4 : propriétés électrocatalytiques de production d'hydrogène de complexes mononucléaires de nickel

Depuis les porphyrines de ruthénium décrites par Collman et coll.,^{101, 102} les complexes synthétisés par DuBois sont les seuls composés moléculaires présentant une activité aussi élevée en catalyse de production/oxydation d'hydrogène.

3.2.2 Complexes trinocléaires contenant du nickel et du fer

Plusieurs complexes dinucléaires Ni-Fe ont été décrits dans la deuxième partie de ce chapitre comme modèles structuraux du site actif des hydrogénases NiFe. Aucune activité catalytique de réduction de protons en hydrogène n'avait été décrite pour ces composés au début de ce travail de thèse et ce jusqu'à la phase de rédaction de ce manuscrit.^f

Il existe cependant des complexes hétérométalliques renfermant les deux métaux Ni et Fe présents au site actif de l'enzyme mais ne respectant pas sa nucléarité qui s'avèrent présenter une activité catalytique de réduction de protons en hydrogène. Il s'agit de complexes trinocléaires Ni₂Fe ou NiFe₂.

Le complexe trinocléaire **se2** (Figure 25) de formule [(‘S₂’){Ni(PMe₃)₂Fe(CO) (‘S₂’)₂] (où ‘S₂’²⁻ est le ligand 1,2-benzènedithiolate) a été décrit par Sellmann et coll. en 2004 :¹⁰³ ce complexe contient un atome de fer possédant un ligand CO axial dans une géométrie pyramide à base carrée et relié *via* deux ponts thiolate à deux fragments [Ni(PMe₃)₂] également connectés entre eux par des ponts thiolate. De la même façon que pour le complexe **se2**, les courtes distances intermétalliques Ni-Fe de 2,60 Å et Ni-Ni de 2,40 Å témoignent de l'existence d'interactions métal-métal. Le voltammogramme cyclique du composé **se2** dans CH₂Cl₂ comporte 3 vagues d'oxydoréduction monoélectroniques réversibles dont une à -0,85 V vs Fc⁺⁰ (soit -0,32 V vs Ag/AgCl) qui correspond au couple **se2**⁺/ **se2**. La similarité des structures RX obtenues pour ces 2 espèces suggèrent une faible énergie de réorganisation et donc un transfert électronique rapide pour passer de l'une à l'autre. La catalyse de réduction de protons en hydrogène par ce complexe a donc été testée en présence de l'acide HBF₄ par une expérience d'électrolyse à -1,23 V vs Fc⁺⁰ (soit -0,70 V vs Ag/AgCl) : seule une faible activité de l'ordre de 0,1 TON.h⁻¹ a pu être atteinte.¹⁰⁴ Concernant le mécanisme possible de production d'hydrogène par ce complexe trinocléaire, des calculs DFT de la structure électronique de **se2** indiquent une large contribution des thiolate pontants entre les deux atomes de nickel à la HOMO du complexe. Ainsi, la première étape de protonation s'effectuerait sur ces fonctions thiolate.

Un autre composé trinocléaire **sc7** de formule [Ni(L)Fe₂(CO)₆] (où L²⁻=(CH₃C₆H₃S₂)₂(CH₂)₃²⁻) décrit par l'équipe de Schröder en 2006 était jusqu'à très

^f Comme déjà mentionné précédemment, au cours de la rédaction de ce manuscrit, Rauchfuss et coll. ont publié très récemment le premier modèle fonctionnel dinucléaire Ni-Fe que nous présentons à la fin de ce chapitre.

récemment le seul complexe alliant les 2 métaux présents au site actif de l'enzyme qui soit actif en électroréduction catalytique de protons en hydrogène.¹⁰⁵ Dans ce complexe diamagnétique, les distances Ni-Fe de 2,50 Å et Fe-Fe de 2,66 Å suggèrent l'existence de liaisons entre les 3 métaux : chaque métal est ainsi hexacoordiné dans une configuration pseudo-octaédrique (Figure 25).

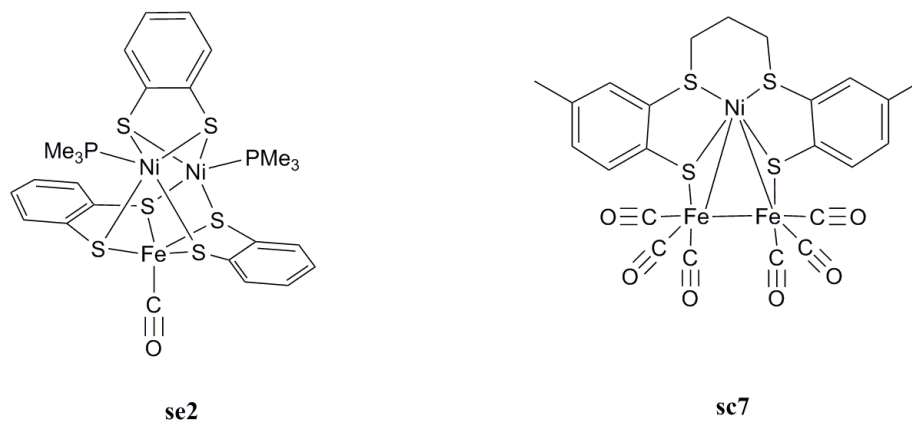


Figure 25 : complexes trinucéaires Ni₂Fe et NiFe₂, modèles fonctionnels des hydrogénases NiFe

Le voltammogramme cyclique de **sc7** met en évidence un processus de réduction monoélectronique chimiquement réversible à $-1,31$ V vs Fc⁺⁰ (soit $-0,78$ V vs Ag/AgCl). La structure électronique du composé réduit paramagnétique ($S=1/2$) **sc7⁻** a été étudiée par diverses spectroscopies (RPE, IR) soutenues par des calculs DFT :¹⁰⁶ ces techniques mettent en évidence une délocalisation de la densité de spin sur tout le cluster NiFe₂, avec de faibles contributions sur les atomes de soufre des ligands thiolate et thioéthers. L'addition de protons (acide trifluoroacétique) à une solution de **sc7** dans CH₂Cl₂ entraîne une forte augmentation du courant cathodique sur le voltammogramme cyclique de la solution, directement proportionnelle à la concentration en acide : ceci témoigne d'une réduction catalytique de protons en hydrogène, dont la pureté a été confirmée par chromatographie en phase gazeuse. L'activité de **sc7** en tant que catalyseur d'électroréduction de protons en hydrogène a été évaluée par coulométrie à potentiel contrôlé : en présence de 50 mM de TFA et à un potentiel de $-1,64$ V vs Fc Fc⁺⁰ (soit $-1,11$ V vs Ag/AgCl), une activité de 6 TON.h⁻¹ a pu être atteinte : après 1h de catalyse, la dégradation du complexe est observée. La réaction catalytique procède par une première réduction monoélectronique de **sc7** en **sc7⁻** ; le complexe réduit subit ensuite une protonation, probablement sur ou entre les centres métalliques plutôt qu'au niveau des atomes de soufre d'après la structure électronique décrite plus haut, qui est suivie de la formation d'hydrogène : un mécanisme complet de type ECCE ou ECEC peut donc être envisagé.

Les deux complexes **sc7** et **se2** sont les seuls clusters hétéronucléaires contenant du nickel et du fer qui présentent une activité en électrocatalyse de réduction de protons ; l'existence d'interactions métal-métal contribue probablement à la stabilité des espèces **sc7⁻** et **se2⁺** qui sont alors suffisamment robustes pour pouvoir catalyser la réduction des protons en hydrogène.

3.2.3 Complexes dinucléaires incorporant le métal ruthénium en substitution du fer

Les complexes dinucléaires Ni-Fe synthétisés par les chimistes, jusqu'à très récemment, ne présentant pas d'activité catalytique décrite dans la littérature, d'autres complexes dinucléaires ont été élaborés. Dans ces composés, le fer est remplacé par un métal isoélectronique, le ruthénium. Les principales justifications de l'utilisation de ce métal seront précisées dans l'introduction du Chapitre 2 qui présente les complexes Ni-Ru synthétisés au cours de cette thèse.

Les équipes de Tatsumi et Hidai ont décrit la synthèse de complexes hétérobimétalliques possédant un ou deux ponts thiolate entre les deux centres métalliques. Ces composés présentent une activité vis-à-vis de H₂ : les complexes **hi1** et **ta9** (Figure 26) sont capables d'activer H₂ à température ambiante dans CH₂Cl₂.

Hidai et coll. ont décrit la formation, sous 10 bar d'hydrogène, du complexe [Cp₂W^{IV}(μ-SH)₂Ir^{III}(H₂)(PPh₃)₂]⁺ (**hi2**) à partir du complexe **hi1**.¹⁰⁷ Les ligands sulfures pontants ont été introduits afin de jouer le rôle de base de Lewis et contribuer ainsi à la rupture hétérolytique de H₂ conduisant à la coordination des ligands hydrures sur l'atome métallique d'iridium.

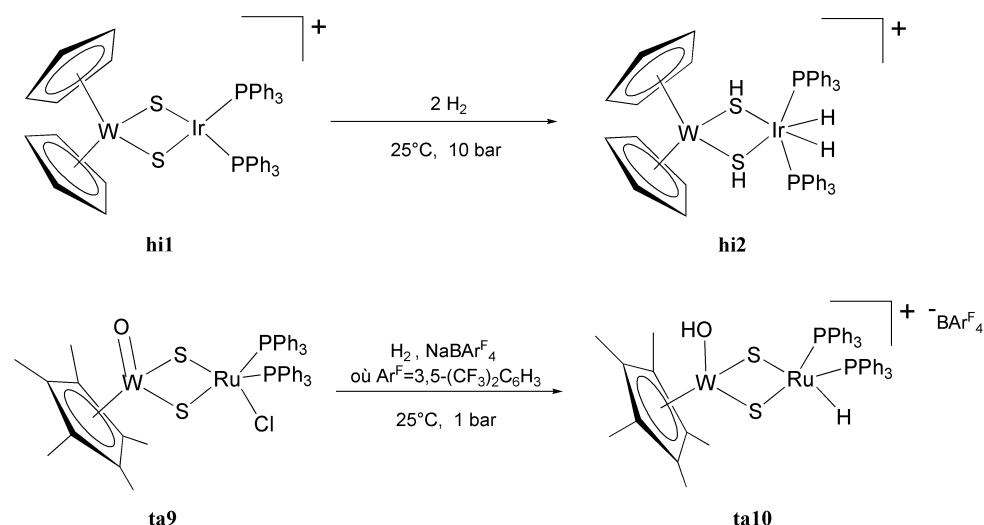


Figure 26 : activation de H₂ par des complexes hétérobimétalliques possédant le motif {M(μ-S)₂M'}, M≠M'

Tatsumi et coll. ont décrit la rupture hétérolytique de H_2 ($P(H_2) = 1$ bar) par le complexe $[Cp^*W^{VI}(O)(\mu-S)_2Ru^{II}Cl(PPh_3)_2]$ (**ta9**) en présence de $NaBAr^F_4$ (où $Ar^F = 3,5-(CF_3)_2-C_6H_3$).¹⁰⁸ La rupture hétérolytique de la molécule d'hydrogène se fait par protonation du ligand oxo porté par le tungstène et coordination du ligand hydrure sur l'atome de ruthénium.

La même équipe a décrit début 2008 une activité stœchiométrique en lien avec l'activité hydrogénase pour un composé Ge-Ru. Le complexe dinucléaire **ta11** contenant le motif $\{Ge(\mu-O)(\mu-H)Ru\}$ est capable d'activer H_2 (Figure 27) de façon hétérolytique pour conduire aux isomères *syn*- et *anti*-**ta12**. La réaction procède par ouverture et protonation du pont oxo et coordination d'un ligand hydrure sur le ruthénium. Cependant, cette réaction reste lente même dans le toluène à $75^\circ C$ et sous 10 bars de pression d'hydrogène.

En revanche, le complexe **ta13** obtenu par protonation du pont oxo Ge–O–Ru du précurseur **ta11**, effectue l'interconversion H_2/H_2O dans des conditions bien plus douces, à température ambiante et sous 1 atm de H_2 .¹⁰⁹ L'activation de H_2 par **ta13** est probablement initiée par la protonation du pont hydroxo qui entraîne la libération d'une molécule d'eau. Le site vacant alors créé sur le ruthénium permet la coordination d'un ligand hydrure. L'affaiblissement de la liaison Ru–O dans **ta13** par rapport à **ta11** peut expliquer l'activation facilitée de H_2 par ce composé.

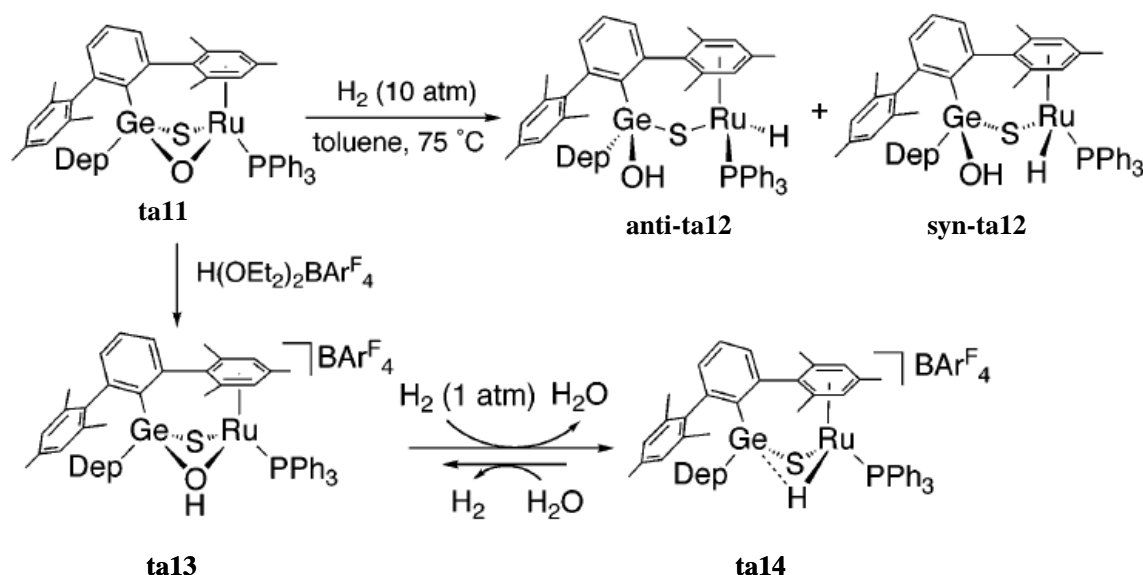


Figure 27 : interconversion H_2/H_2O par un complexe dinucléaire Ge-Ru possédant un pont thiolate et un pont hydroxo

Les réactions décrites par Tatsumi et coll. reproduisent dans une certaine mesure l'interconversion entre plusieurs formes de l'enzyme. Ainsi, les complexes $\mu-O$ **ta11**, $\mu-OH$

ta13 et $\mu\text{-H ta14}$ peuvent être considérés comme les modèles respectifs des états spectroscopiques de l'hydrogénase NiFe inactifs oxydés Ni-SU, Ni-SI et réduit actif Ni-C respectivement.

Par cette même approche (substitution du fer par le ruthénium), l'équipe de Rauchfuss a décrit un modèle Ru-Ru du site actif des hydrogénases FeFe capable d'activer l'hydrogène.¹¹⁰ Le composé diruthénium dithiolate **ra2** (Figure 28) de formule $\text{Ru}_2(\text{S}_2\text{CH}_6)(\text{CO})_4(\text{PCy}_3)$ conduit au complexe dihydrure **ra3** par addition oxydante de la molécule d'hydrogène et perte d'un ligand CO.

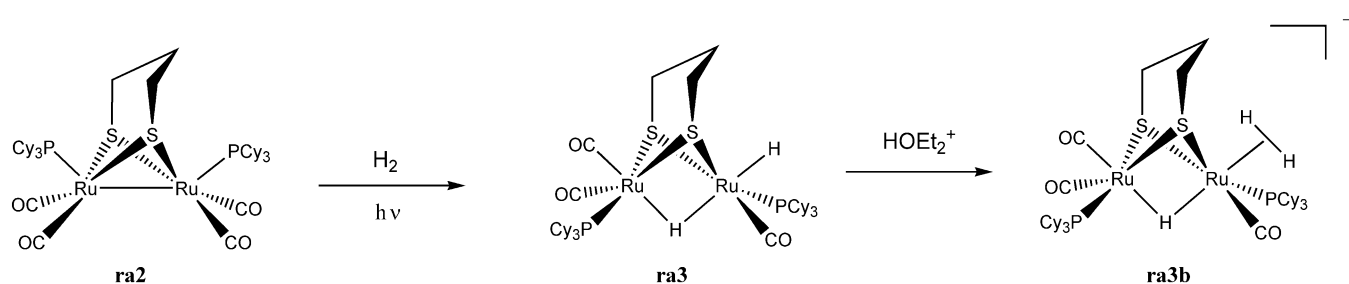


Figure 28 : activation de H_2 par un complexe dinucléaire contenant du ruthénium et formation d'un complexe dinucléaire dihydrogène

Les spectres RMN ^1H et ^{31}P attestent de la présence de deux ligands hydrures distincts : un hydrure pontant entre les deux atomes de ruthénium et un hydrure terminal, davantage pertinent par rapport à la forme active proposée de l'hydrogénase FeFe (Figure 29).

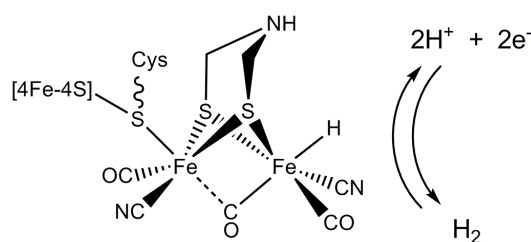


Figure 29 : forme catalytiquement active de l'hydrogénase FeFe

La protonation du composé dihydrure **ra3** par l'acide HOEt_2^+ conduit au composé **ra3b** détecté par RMN et pour lequel une structure cristallographique a pu être obtenue. Ce composé est le premier complexe dihydrogène obtenu pour un modèle de site actif d'hydrogénase.

Ces résultats confirment la pertinence du choix du ruthénium par rapport au type d'activité catalytique recherchée.

Au laboratoire,¹¹¹ cette approche a été suivie pour la synthèse d'une série de quatre complexes hétérodinucléaires Ni-Ru **ou1-4** (Figure 30) dans lesquels le motif {Fe(CO)(CN)₂} a été remplacé par d'autres motifs organométalliques de richesse électronique comparable {Ru(CO)₂Cl₂} et {Ru(*p*-cym)Cl}⁺.^{6, 7} Dans le premier motif employé, les ligands carbonyles π -accepteurs sont susceptibles de stabiliser un ligand hydrure par délocalisation de charge, augmentant ainsi le caractère acide de Lewis du ruthénium.¹¹² Le ligand carbocyclique *p*-cymène peut également aider à stabiliser par protection stérique un intermédiaire ruthénium hydrure. Afin d'obtenir des relations structure/fonction sur la réactivité de ces composés, deux précurseurs différents à base de nickel ont été utilisés pour la synthèse des complexes **ou1-4** : le complexe [Ni(xbsms)] et le complexe [Ni(emi)]²⁻ (où H₄emi = *N,N'*-éthylènebis(2-mercaptoisobutyramide)).¹¹³ Les analyses spectroscopiques des complexes obtenus [Ni(xbsms)Ru(CO)₂Cl₂] (**ou1**), [Ni(emi)Ru(CO)₂Cl₂]²⁻ (**ou2**), [Ni(xbsms)Ru(*p*-cym)Cl]⁺ (**ou3**) et [Ni(emi)Ru(*p*-cym)Cl]⁻ (**ou4**) attestent de la présence du motif Ni(μ -RS)₂Ru dans tous ces composés. Les structures cristallographiques obtenues pour **ou1** et **ou3** mettent en évidence une coordination NiS₄ de l'atome de nickel de type plan carré et des distances Ni-Ru de 3,19 et 3,29 Å respectivement. Tous ces complexes possèdent également un ligand chlorure labile sur le ruthénium. Par réduction électrochimique, cette position peut être rendue vacante pour la coordination ultérieure de réactifs (protons, molécule d'hydrogène) de la réaction catalytique éventuelle de ces composés.

Rauchfuss et coll. ont également décrit en 2003 des complexes dinucléaires Ni-Ru, **ra4** et **ra5** (Figure 30), possédant un pont Ni(μ -S)₂Ru et des ligands de type arène dans la sphère de coordination du ruthénium.⁷⁰ Cependant, il n'a pas été décrit d'activité pour ces complexes qui n'ont probablement pas été testés.

Les complexes **ou1-4** en revanche, sont tous actifs en catalyse de réduction de protons en hydrogène. Si l'on ajoute des quantités croissantes de l'acide faible triéthylammonium, une vague catalytique cathodique se développe sur les voltammogrammes cycliques de ces composés enregistrés sur électrode de carbone dans le DMF. La nature électrocatalytique de ce processus a été vérifiée lors des expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé couplées à la mesure du volume de gaz produit ; la nature de celui-ci a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

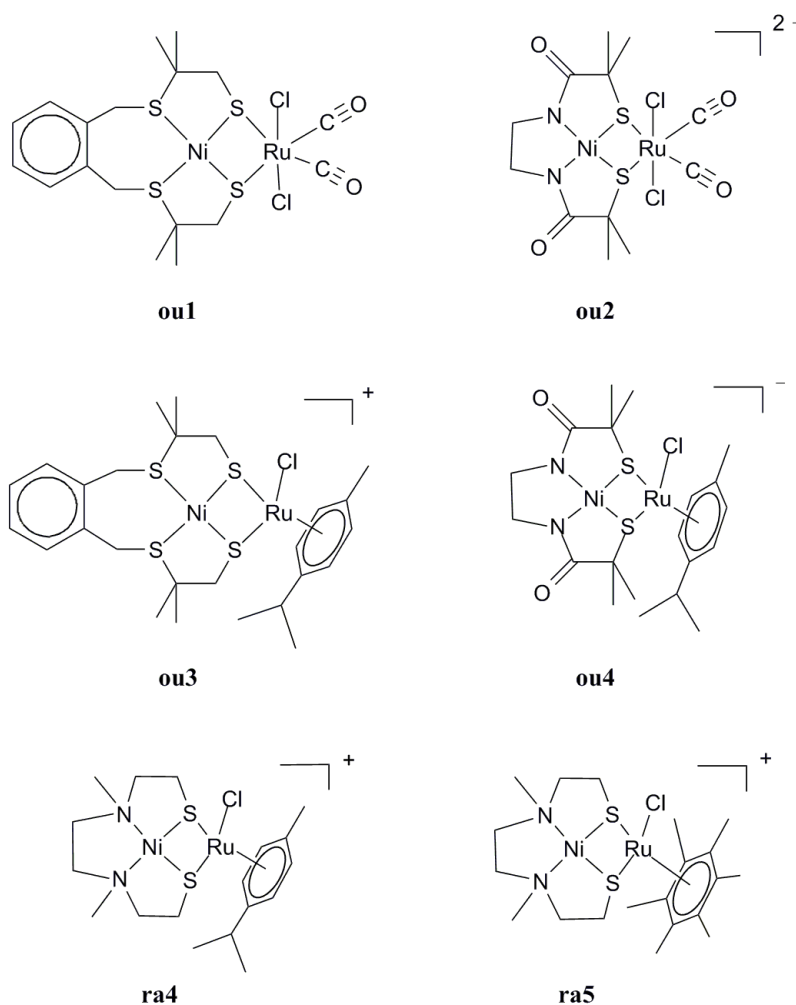


Figure 30 : complexes dinucléaires Ni-Ru

Les propriétés électrocatalytiques des quatre complexes synthétisés par Yohan Oudart au laboratoire et des complexes précurseurs de nickel, obtenues dans les mêmes conditions d'électrocatalyse et d'électrolyse sont rassemblées dans le Tableau 5. Les complexes **ou1-4** catalysent la production d'hydrogène avec des surtensions comprises entre 800 et 900mV. En effet, les potentiels électrocatalytiques (E_{her}), à trois équivalents d'acide (Et_3NH^+), se situent entre $-1,57 \text{ V}$ et $-1,66 \text{ V}$ vs Ag/AgCl et le potentiel standard du couple $\text{Et}_3\text{NH}^+/\text{H}_2$ dans le DMF est de $-1,31 \text{ V}$ vs $\text{Fc}^{+/0}$ soit $-0,78 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. L'analyse des valeurs du courant catalytique montre que les complexes possédant le ligand emi^{4-} ont des vitesses de catalyse plus élevées par rapport aux complexes possédant le ligand xbsms^{2-} . Ceci peut s'expliquer par la présence, dans le ligand emi^{4-} , de groupements méthyles en α des thiolate pontants qui empêchent d'éventuelles réactions secondaires d'abstraction d'atomes d'hydrogène de se produire sur cette position. Par ailleurs, les complexes possédant le ligand arène dans la

sphère de coordination du ruthénium sont plus stables : ils effectuent près de 20 turnovers au cours des 3 h d'électrolyse, alors que les deux autres complexes n'en effectuent que 4,9 et 3,9.

	Potentiel d'électrocatalyse				Electrolyse à potentiel contrôlé		
	$E_{\text{her}}^{\text{a}}$ (1,5 équiv.)	E_{her} (3 équiv.)	E_{her} (10 équiv.)	surtension	TON total après 3 h	TOF (h ⁻¹)	TOF ₀ ^b (h ⁻¹)
[Ni(xbsms)Ru(<i>p</i> -cym)Cl](Cl)	-1,57	-1,65	-1,66	870 mV	19,6	6,5	5,5
[Ni(xbsms)Ru(CO) ₂ Cl ₂]	-1,59	-1,66	-1,78	880 mV	8,9	3	3,6
[Ni(emi)Ru(<i>p</i> -cym)Cl](NEt ₄)	-1,55	-1,60	-1,64	820 mV	19,8	6,6	7,9
[Ni(emi)Ru(CO) ₂ Cl ₂](NEt ₄) ₂	-1,46	-1,57	-1,67	790 mV	4,9	1,6	2,3
[Ni(xbsms)]	-1,45	-1,46	-1,52	680 mV	5,1	1,7	2,3
[Ni(emi)](NEt ₄) ₂	-1,72	-1,83	Infér. à -2	1050 mV	3,9	1,3	1,4

^a les potentiels de pic catalytique, E_{her} , sont donnés par rapport à Ag/AgCl.

^b TOF₀ correspond à la fréquence de cycle sur la première heure d'électrocatalyse

Tableau 5 : propriétés électrocatalytiques de production d'hydrogène des complexes Ni-Ru et des complexes précurseurs à base de nickel décrits par Oudart et coll. ; conditions électrolyse : -1,6 V vs Ag/AgCl, catalyseur (0,001 mol.L⁻¹), Et₃NHCl (0,080 mol.L⁻¹) dans une solution de n-Bu₄NBF₄ dans DMF (0,1 mol.L⁻¹)

Ces études mettent en évidence un effet de synergie entre les deux métaux Ni et Ru. Par exemple, les complexes **ou2** et **ou4** catalysent la production d'hydrogène à -1,60 V vs Ag/AgCl avec des courants six fois supérieurs à ceux obtenus pour leur précurseur commun [Ni(emi)]²⁻ et pour les complexes modèles de leur sphère de coordination du ruthénium : [(C₃S₂')Ru(CO)₂Cl₂] et [(C₃S₂')Ru(*p*-cym)₂Cl]⁺ (où 'C₃S₂' = 1,7-diphényl-2,6-dithiaheptane).

La simulation des voltammogrammes cycliques du composé **ou1** a permis de proposer un mécanisme catalytique et de déterminer ses paramètres thermodynamiques et cinétiques.⁶

En 2007, un autre complexe dinucléaire Ni-Ru ayant une structure analogue à celle du complexe **ra5** (Figure 30) a été décrit comme capable d'activer H₂ de façon hétérolytique. En effet, l'équipe de Ogo a réussi à isoler et à caractériser au niveau structural par diffraction des neutrons le dérivé hydrure Ni(μ-H)Ru **og2** (Figure 31). Cet hydrure est obtenu par rupture hétérolytique d'une molécule d'hydrogène par un complexe dinucléaire [Ni^{II}(N₂S₂)Ru^{II}(H₂O)(HMB)](NO₃)₂ hydrosoluble, **og1** (où N₂S₂ = N,N'-diméthyl-N,N'-bis(2-mercaptoéthyl)-1,3-propanediamine).¹¹⁴ La structure cristallographique obtenue pour le composé **og1** montre qu'une molécule d'eau est coordonnée à l'atome de ruthénium. Elle jouerait le rôle de base qui, en polarisant la liaison H-H, faciliterait la rupture hétérolytique

de H_2 pour conduire au dérivé hydrure pontant entre le nickel et le ruthénium et à la libération de H_3O^+ . Cet exemple de réactivité vis-à-vis de H_2 pour un modèle d'hydrogénase NiFe est unique ; de plus, elle se produit dans l'eau et à température ambiante.

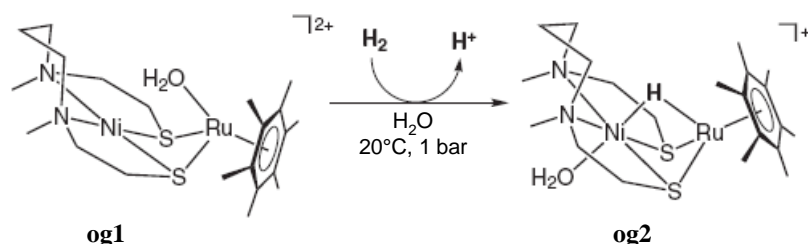


Figure 31 : synthèse d'un dérivé hydrure stable par activation hétérolytique de H_2 sur un complexe dinucléaire Ni-Ru

L'année suivante, Ogo et son équipe ont mis en évidence la réactivité de cette espèce Ni(μ -H)Ru. En effet, l'implication du dérivé hydrure pontant **og2** dans deux types d'activité catalytique a été décrite : l'hydrogénation de composés carbonylés en leur alcool correspondant et l'« extraction » d'électrons par oxydation de H_2 .

A pH basique (pH 7-10), les auteurs proposent -mais n'ont pas démontré- que la molécule d'eau coordonnée au nickel en *trans* du ligand hydrure dans le composé **og2** se déprotonne pour conduire à un ligand hydroxo dans la forme **og3** (Figure 32). C'est ce composé qui catalyserait alors l'hydrogénation d'aldéhydes avec des rendements élevés. L'*o*-fluorobenzaldéhyde est converti en l'alcool correspondant avec un rendement de 99% à 60°C en milieu biphasique et avec une fréquence de cycle (TOF) égale à 11 h^{-1} .¹¹⁵

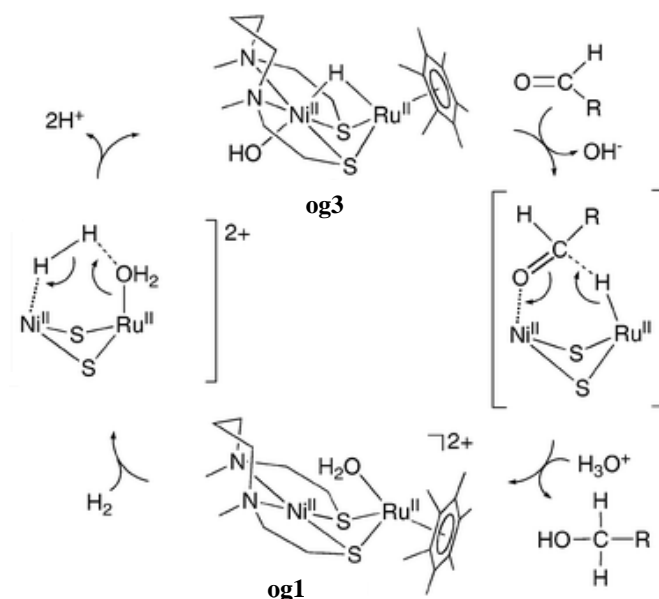


Figure 32 : hydrogénation catalytique de composés carbonylés par le dérivé hydrure **og3 dans l'eau à pH 7-10**

En milieu acide (pH 4-6), le dérivé hydrure **og2** est stable : il ne réagit pas avec H^+ pour former H_2 . Cependant, ce composé est capable d'activer une deuxième molécule d'hydrogène (Figure 33) pour conduire à un intermédiaire bis-hydrure qui subit une élimination réductrice d' H_2 : un composé possédant une liaison métal-métal Ni^I-Ru^I (**og4**) est ainsi obtenu. Cette forme très réduite (basse valence) du complexe Ni-Ru de départ (**og1**) a été isolée ; elle effectue alors la réduction de $CuSO_4$ en cuivre métallique.¹¹⁶ Le cycle catalytique complet s'effectue dans l'eau sous 1 bar d'hydrogène.

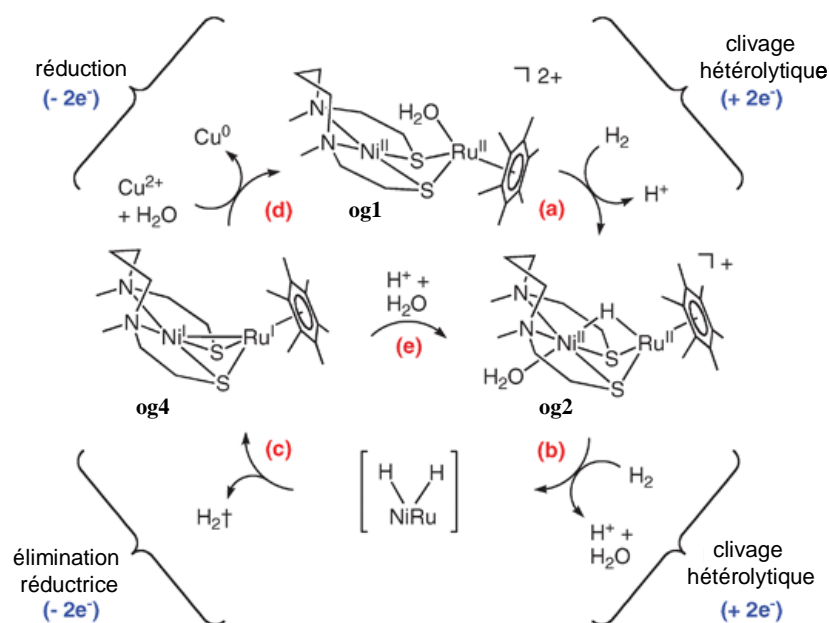


Figure 33 : « extraction » catalytique d'électrons de H_2 pour la réduction de Cu^{2+} en Cu^0

Ces deux études soulèvent le problème du domaine de stabilité du composé **og2** en présence d' H_2 . En effet, à pH 4-6, il évolue en **og4** et à pH 7-10 en **og3**. Ogo et coll. ont cependant réussi à cristalliser ce composé.¹¹⁴

En mai 2009, au cours de la rédaction de ce manuscrit, Rauchfuss et coll. ont publié le premier modèle fonctionnel dinucléaire Ni-Fe que nous avons donc choisi de présenter à la fin de cette partie sur les modèles fonctionnels dinucléaires.¹¹⁷ Un complexe hydrure dinucléaire **ra9** (Figure 34) de type $Ni(\mu-S)_2(\mu-H)Fe$ a été obtenu par protonation de la liaison métal-métal du composé très réduit $Ni(I)Fe(I)$ **sc2** (Figure 10 page 27) dont la synthèse avait été décrite par l'équipe de Schröder en 2005. Le composé **ra9** a une structure similaire aux dérivés hydrures des modèles des hydrogénases FeFe de type $Fe(\mu-pdt)Fe$. Cet hydrure est

stable à l'air pendant plusieurs jours. Rauchfuss et coll. ont pu caractériser ce composé par diffraction des rayons X. Les géométries autour des métaux sont similaires à celles de la forme oxydée de l'hydrogénase NiFe : l'atome de fer est en environnement octaédrique et le nickel adopte une géométrie pyramide à base carrée dans laquelle le ligand hydrure est en position apicale. Cependant, la distance Ni-Fe de 2,61 Å est plus proche de celle observée dans la forme réduite de l'enzyme. Le complexe **ra9** reproduit plusieurs autres caractéristiques de l'état réduit Ni-R de l'hydrogénase NiFe : les nombres de coordination des deux atomes métalliques, la position pontante de l'hydrure et la présence de trois ligands diatomiques terminaux sur le fer.

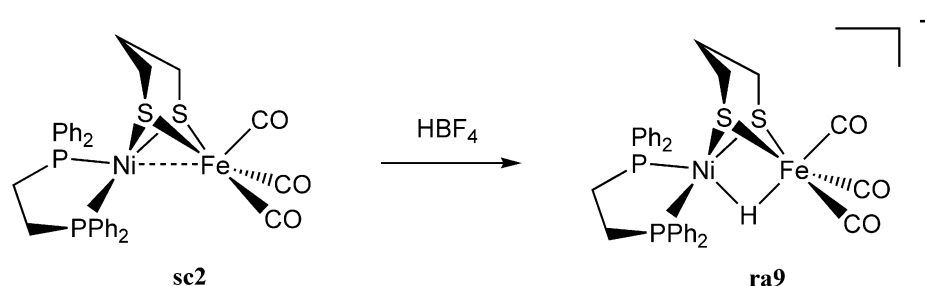


Figure 34 : synthèse d'un dérivé hydrure pontant à partir d'un complexe dinucléaire Ni-Fe

L'activité catalytique de réduction de protons en hydrogène de ce composé **ra9** a été mise en évidence par une expérience de voltammétrie cyclique (Figure 35) : l'électrocatalyse de réduction de l'acide trifluoroacétique est observée à $-1,50$ V vs Fc^+/Fc environ, soit $-1,00$ V vs Ag/AgCl . Cette valeur correspond à une surtension élevée de 1 V (dans CH_2Cl_2 , $E^\circ_{\text{TFA}} = -0,503$ vs Fc^+/Fc et $\text{pK}_a = 7,05$).

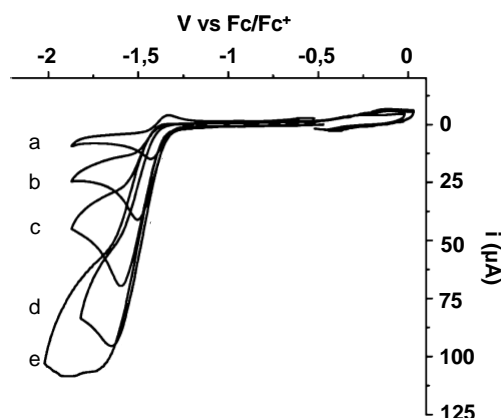


Figure 35 : voltammogrammes cycliques de $\text{ra9}(\text{BF}_4)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide trifluoroacétique (a) 0 éq ; b) 3 éq ; c) 8 ; d) 16 éq ; e) 24 éq) enregistrés dans une solution de $\text{n-Bu}_4\text{PF}_6$ dans CH_2Cl_2 ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

Afin d'évaluer les performances catalytiques de ce composé, il faudrait effectuer des expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé non décrites par Rauchfuss et coll. Nous n'avons donc pas d'idée sur la stabilité de ce dérivé hydrure dans les conditions réductrices de l'électrolyse.

4 Conclusion

D'importants progrès dans la compréhension des mécanismes d'oxydation et de production d'hydrogène par les hydrogénases NiFe ont été faits au cours des dernières années, et ce grâce aux résultats obtenus à la fois en biologie structurale, spectroscopie, électrochimie, chimie de synthèse et chimie théorique. Les modèles structuraux, qui s'attachent à reproduire le plus fidèlement possible les caractéristiques géométriques et électroniques du site actif, et les modèles fonctionnels, qui ont été adaptés afin de présenter une activité de type hydrogénase apportent des informations utiles pour la compréhension du mécanisme de production d'hydrogène par l'hydrogénase NiFe.

CHAPITRE 2

Synthèse, caractérisations et propriétés catalytiques de modèles fonctionnels bio-inspirés Ni-Ru

De manière générale, les caractéristiques recherchées pour un catalyseur sont efficacité, robustesse et faible coût.⁵ En ce qui concerne la production d'hydrogène, l'élaboration de catalyseurs incorporant des métaux alternatifs au platine tels que le nickel et, dans une moindre mesure, le ruthénium répond au troisième critère. Dans le cadre de la modélisation du site actif des hydrogénases NiFe, nous avons vu au Chapitre 1 que pour la plupart des complexes Ni-Fe, aucune activité catalytique n'avait été décrite et que certains composés souffraient d'une instabilité en solution. La substitution du fer par le ruthénium dans les composés modèles du site actif de l'hydrogénase NiFe a conduit à une plus grande robustesse et à l'observation d'une activité catalytique.^{6,7} Cependant, celle-ci se produit encore avec une grande surtension. Afin d'améliorer l'efficacité et la robustesse de ces catalyseurs, nous avons effectué des modifications structurales et électroniques au niveau du centre organométallique : des complexes Ni-Ru originaux ont été synthétisés renfermant les motifs $\{\text{Ru}(\text{Cp})\}^+$, $\{\text{Ru}(\text{Cp}^*)\}^+$, et $\{\text{Ru}(\text{HMB})\}^{2+}$ (HMB = hexaméthylbenzène).

1 Une approche bio-inspirée

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, les études spectroscopiques menées sur les différents états isolés de l'hydrogénase NiFe montrent que le degré d'oxydation du fer ne varie pas au cours du cycle catalytique : ce dernier reste au degré d'oxydation +II. Ceci semble indiquer que l'activité électro-catalytique est centrée sur le nickel. Les fonctions possibles du motif $\{\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2\}$ dans l'enzyme sont alors de moduler les propriétés électroniques du nickel et de coordiner, éventuellement de manière pontante, les ligands impliqués dans le cycle catalytique (hydrure ou molécule d'hydrogène). Dans ce cas, un autre motif organométallique capable de remplir les mêmes fonctions peut alors être utilisé pour la synthèse de modèles fonctionnels bio-inspirés.

Le ruthénium étant isoélectronique du fer, les complexes formés ont des propriétés chimiques similaires mais sont souvent plus stables. Il est en effet fréquent dans la chimie organometallique du fer d'obtenir un colloïde de métal élémentaire, du à la décomposition du complexe lors d'une réaction chimique. De plus, la synthèse de complexe de fer de bas degré d'oxydation renfermant des ligands très différents dans la même sphère de coordination reste un défi pour le chimiste. La chimie organométallique du ruthénium, par comparaison, est plus aisée, ce métal étant capable de coordiner en même temps des ligands durs et mous et surtout de conserver intacte sa sphère de coordination lors de réactions rédox. Ce n'est donc pas un hasard si ces composés sont omniprésents en catalyse homogène. La réactivité des composés du ruthénium vis-à-vis de l'hydrogène moléculaire ou des ligands hydrures est par ailleurs bien connue. De nombreux complexes de ruthénium renfermant des ligands hydrure ou dihydrogène ont été isolés et caractérisés.¹¹⁸⁻¹²¹ Ainsi, comme nous allons le voir au paragraphe suivant, le ruthénium est largement utilisé dans les catalyseurs de réactions d'hydrogénation^g ou de réduction par transfert d'hydrure.¹²²⁻¹²⁵ Comme les intermédiaires impliqués dans ce type de catalyse sont de même nature que ceux impliqués dans la production d'hydrogène, l'utilisation du ruthénium dans les modèles d'hydrogénases NiFe, en substitut au fer présent au site actif de l'enzyme, a semblé pertinente. On qualifiera ces modèles du terme « bio-inspirés » puisqu'ils permettent, à partir d'une structure inspirée de celle du site actif de l'enzyme, de reproduire une activité similaire. Cette approche bio-inspirée consiste à passer d'un modèle purement structural à un modèle partiellement structural mais fonctionnel.^{62, 126} On réservera alors le terme biomimétique pour des composés reproduisant au plus près l'arrangement et la composition du site actif en ce qui concerne à la fois les ions métalliques et leurs ligands.

Une première série de composés a été obtenue au laboratoire durant le travail de thèse de Yohan Oudart (voir Chapitre 1) et a permis de mettre en évidence l'activité catalytique de tels modèles bio-inspirés. Les trois principaux objectifs visés lors de la synthèse de nouveaux composés dinucléaires Ni-Ru, dans le cadre de ce travail, sont les suivants :

- diminuer la surtension observée pour la réduction catalytique des protons en hydrogène par ces composés
- améliorer la stabilité des catalyseurs en solution

^g Noyori, R., Prix Nobel 2001, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022 (Nobel Lecture)

- obtenir des informations sur le mécanisme de la catalyse effectuée par ces composés modèles du site actif de l'hydrogénase NiFe et donc, de manière indirecte, sur le mécanisme enzymatique correspondant

Pour atteindre ces objectifs, nous avons entrepris la synthèse de plusieurs complexes sur la base à la fois d'une relation structure-activité mise en évidence au laboratoire et des résultats décrits par Ogo et coll. début 2007 concernant la préparation d'un dérivé hydrure stable d'un composé Ni-Ru.¹¹⁴

1.1 Choix des précurseurs métalliques à base de ruthénium

Un des critères d'efficacité d'un catalyseur d'électroréduction de protons en hydrogène est la valeur de la surtension liée à celle du potentiel d'électrocatalyse, E_{her} . Sur la série de quatre composés dinucléaires Ni-Ru synthétisés précédemment au laboratoire (Figure 36), une relation structure-activité a été mise en évidence. Les complexes **ou1-4** catalysent la réduction de l'acide faible Et_3NH^+ en hydrogène dans le DMF aux potentiels indiqués sur la Figure 36. Dans le DMF, le pKa de l'acide utilisé est égal à 9,2 et le potentiel standard du couple $\text{Et}_3\text{NH}^+/\text{H}_2$ est de $-0,78 \text{ V vs Ag/AgCl}$. La plus faible surtension (790 mV) est donc observée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^{2-}$ (**ou2**) qui est le plus riche électroniquement. Le potentiel d'électrocatalyse est donc moins négatif lorsque la densité électronique sur les centres métalliques est élevée.⁶ Cette corrélation est non intuitive : en effet, la richesse électronique d'un métal rend sa réduction plus difficile, ce qui devrait se traduire par un potentiel d'électroréduction plus négatif. Cette apparente contradiction met en évidence la dimension cinétique de la surtension observée électrochimiquement.

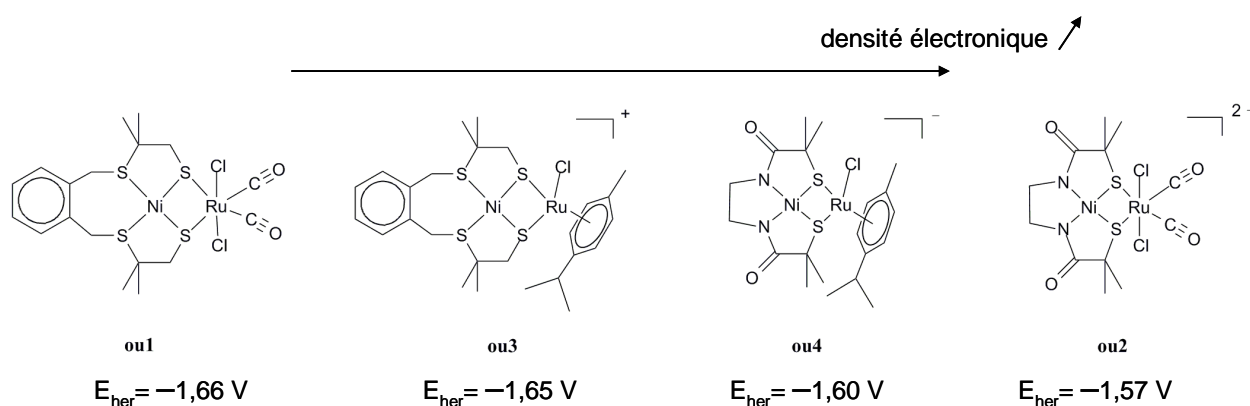


Figure 36 : corrélation entre la richesse électronique des centres métalliques et le potentiel d'électrocatalyse de production d'hydrogène (vs Ag/AgCl) pour quatre complexes Ni-Ru

En fait, on peut supposer que la densité électronique des métaux est transférée en partie sur le ligand hydrure de l'intermédiaire intervenant dans le cycle catalytique, augmentant ainsi son hydricité et sa réactivité. L'amélioration de la cinétique de la réaction diminue la surtension et rend la valeur du potentiel d'électrocatalyse plus positive. Ce constat nous renseigne sur la nature des étapes limitantes du cycle catalytique de production d'hydrogène par ces composés : il s'agit des étapes de protonation ou de libération d'hydrogène plutôt que de transfert électronique. Ces aspects seront plus amplement discutés au Chapitre 3.

En se basant sur ces résultats, nous avons décidé d'augmenter la densité électronique des centres métalliques en modifiant les ligands du ruthénium afin de diminuer encore la valeur de la surtension. Les motifs $\{\text{Ru}(p\text{-cym})\}^{2+}$ et $\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}\}^+$ présents dans la première série de complexes Ni-Ru synthétisés au laboratoire (Figure 36) ont donc été remplacés par le motif $\{\text{RuCp}\}^+$ puis par le motif $\{\text{RuCp}^*\}^+$ dans lequel le ligand 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5^-$ noté Cp^{*-}) est plus électrodonneur que le ligand Cp^- . Les deux ligands Cp^- et Cp^{*-} sont chargés négativement et sont donc tous les deux plus électrodonneurs que les ligands CO et *p*-cymène utilisés dans les modèles Ni-Ru précédents. Ces deux ligands carbocycliques sont classiquement utilisés dans les catalyseurs de réactions d'hydrogénation par transfert d'hydrure (Figure 37) :¹²²⁻¹²⁵ leur rigidité stabilise les complexes lors des changements de degré d'oxydation intervenant au cours des cycles catalytiques qu'ils effectuent.

Nous avons également incorporé le ligand hexaméthylbenzène (HMB) dans quatre modèles Ni-Ru supplémentaires. Il possède des propriétés électroniques similaires à celui du ligand *p*-cymène : les effets inductifs de ses six substituants méthyle le rendent encore plus donneur. Il apporte une plus grande protection stérique que les ligands Cp^- et Cp^{*-} et peut permettre d'isoler un complexe de type métal-hydrure comme le suggère les résultats obtenus par l'équipe d'Ogo.¹¹⁴ A l'instar du ligand *p*-cymène utilisé dans les précédents catalyseurs Ni-Ru synthétisés au laboratoire, le ligand HMB confère probablement au catalyseur une grande stabilité en solution.

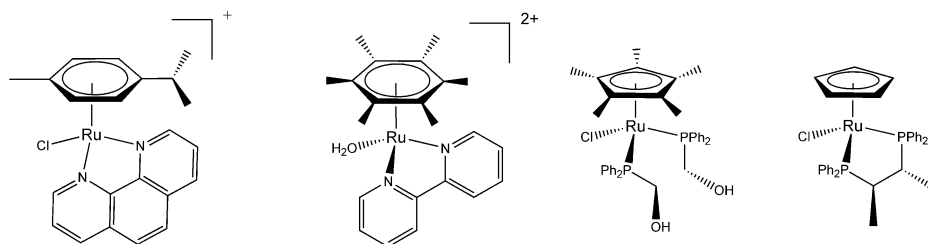


Figure 37 : exemples de catalyseurs d'hydrogénation par transfert d'hydrure

Les structures des précurseurs de ruthénium^h utilisés sont présentées Figure 38. Les complexes $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ et $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ sont commerciaux et la synthèse du dimère $[(\text{HMB})\text{RuCl}_2]_2$ est décrite dans la littérature.¹²⁷

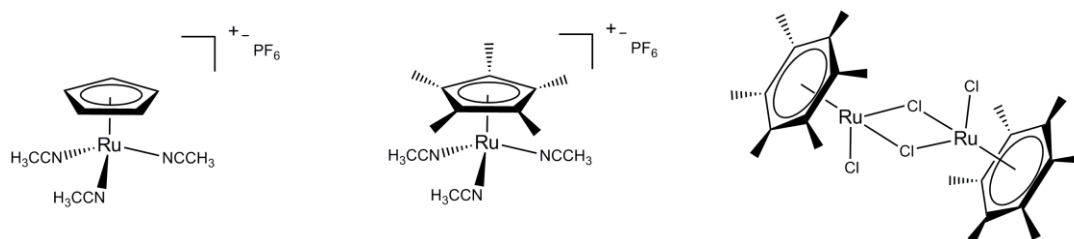


Figure 38 : précurseurs organométalliques à base de ruthénium

1.2 Choix des précurseurs métalliques à base de nickel

La stratégie adoptée pour la synthèse des complexes dinucléaires Ni-Ru présentés dans les paragraphes suivants a consisté à faire réagir un complexe nickel-dithiolate avec un motif organométallique à base de ruthénium possédant deux positions labiles. Les deux fonctions métal-thiolate du complexe de nickel utilisé coordinent le deuxième métal et assurent ainsi la formation du motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Ru}\}$.

Deux précurseurs de nickel (Figure 39) ont été utilisés pour la synthèse des différents composés dinucléaires Ni-Ru obtenus : le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ (où $\text{H}_2\text{xbsms} = 1,2\text{-bis}(4\text{-mercapto-3,3-diméthyl-2-thiabutyl})\text{benzène}$) et le complexe noté par la suite $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ (où $\text{N}_2\text{S}_2 = \text{N,N}'\text{-diméthyl-N,N}'\text{-bis}(2\text{-mercaptoéthyl})\text{-1,3-propanediamine}$). Le centre nickel dans ces deux complexes est tétracoordiné par deux fonctions thiolate et deux autres fonctions, thioéthers dans le cas de $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ ou amines tertiaires dans le cas de $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]$.

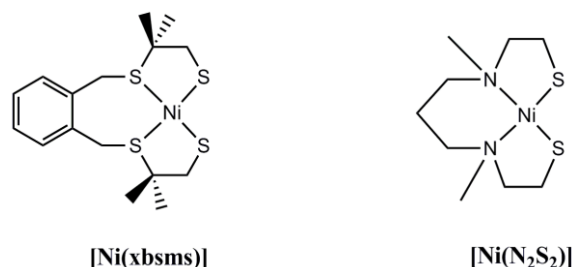


Figure 39 : complexes précurseurs de nickel

^h Les caractérisations électrochimiques des deux précurseurs de ruthénium possédant les ligands Cp^- et Cp^* sont données en Annexe 1.

Le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ est obtenu avec un rendement de 72% en faisant réagir un équivalent de dichlorure de 1,2-bis(4-thiouronium-3,3-méthyl-2-thiabutyl)-benzène avec l'acétylacétonate de nickel (II) en présence de base (Figure 40).⁷² La synthèse préalable du dichlorure de 1,2-bis(4-thiouronium-3,3-méthyl-2-thiabutyl)-benzène s'effectue en cinq étapes à partir du 1,2-di(chlorométhyl)benzène commercial avec de bons rendements et des purifications simples.^{72, 111}

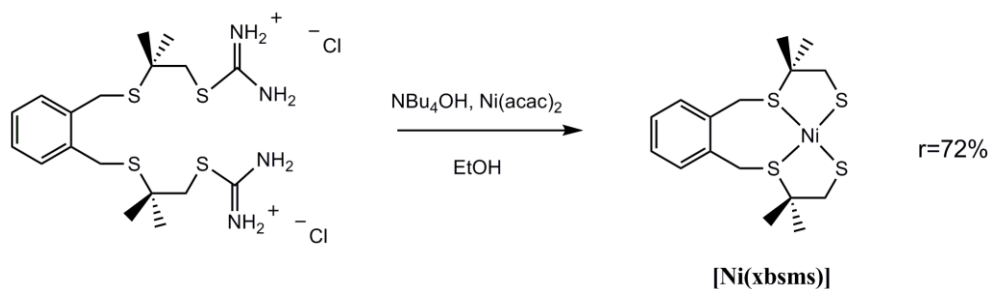


Figure 40 : synthèse du complexe $\text{Ni}(\text{xbsms})$

Le complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ est synthétisé en deux étapes. La synthèse du ligand $\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$ s'effectue par mercaptoéthylation de la $\text{N,N}'$ -diméthyl-1,3-propanediamine avec un rendement de 38%.¹²⁸ Le complexe $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)$ plan carré est obtenu avec un rendement de 37% en faisant réagir le ligand $\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$ avec l'acétate de $\text{Ni}(\text{II})$ tétrahydrate commercial.¹²⁹

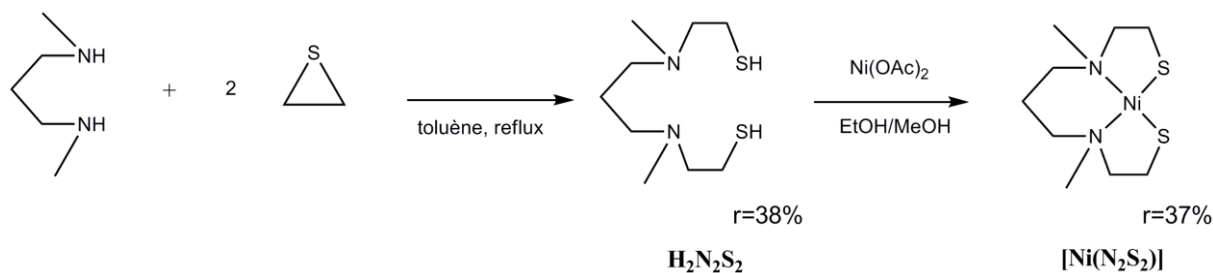


Figure 41 : synthèse du complexe $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)$

Les précurseurs présentent deux principales différences par rapport au motif nickel-thiolate $\text{Ni}(\text{SR})_4$ présent au site actif :

- (i) l'ion nickel Ni^{2+} est en géométrie plan carré alors qu'une géométrie fortement distordue est observée pour la forme réduite du site actif de l'enzyme
- (ii) les deux complexes sont neutres alors que le motif $\text{Ni}(\text{SR})_4$ présent dans l'enzyme est probablement anionique : en effet, dans l'hydrogénase NiFe , le degré d'oxydation du nickel alterne entre +I et +III et il possède quatre ligands cystéinates RS^- ; cependant, les ligands

thioéthers peuvent assez bien modéliser des ligands cystéines (non déprotonnées) parfois proposées dans les mécanismes catalytiques de l'hydrogénase NiFe.

L'utilisation de deux ligands dithiolate ou de quatre ligands thiolate reproduirait plus fidèlement l'environnement électronique de l'ion nickel au site actif de l'enzyme. Cependant, l'emploi de ligands dianioniques tétrachélates tels que les ligands xbsms^{2-} et (N_2S_2) qui ne possèdent que deux fonctions thiolate présente d'autres avantages :

(i) ils stabilisent les complexes dinucléaires formés ; en effet, au site actif de l'enzyme, l'intégrité du complexe hétérobinucléaire au cours du cycle catalytique est assurée par la matrice protéique. Les modèles synthétisés étant dénués de cette enveloppe protéique stabilisante, l'utilisation de ligands multidentates permet de rendre les complexes plus robustes car stabilisés par effet chélate.¹³⁰

(ii) ils permettent un certain contrôle de la sphère de coordination du nickel et donc de la réactivité de ces précurseurs ; en particulier, l'utilisation de tels ligands polychélates limite la formation de structures polynucléaires.⁶⁰ Les conditions opératoires (solvant et stœchiométrie des réactifs) constituent également un paramètre de contrôle de la nucléarité du complexe final.

2 Les complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-RS})_2\text{RuCp}\}$

2.1 Synthèse

La réaction du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ avec un équivalent du complexe commercial $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ dans le dichlorométhane conduit à un composé insoluble supposé oligomérique $\{\mathbf{1}(\text{PF}_6)\}_n$ (Figure 43). Le rendement de cette réaction menée à température ambiante est peu élevé (40%), probablement à cause de l'instabilité de $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ dans des solvants autres que l'acétonitrile. Cependant, aucune réaction n'est observée dans ce solvant. Le rendement de la réaction dans le dichlorométhane a été amélioré (60-80%) en abaissant la température et en se plaçant en léger excès du complexe de ruthénium.

La tendance à l'oligomérisation, via la formation de ponts $\text{M}-(\mu_2\text{-S})\text{-M}$, est une caractéristique des complexes de métaux de transition possédant des ligands thiolate terminaux.^{131, 132} Ces oligomères sont souvent des précurseurs de choix pour la synthèse de complexes de nucléarité inférieure. A titre d'exemple, des espèces dimériques tétranucléaires

peuvent être clivées en espèces monomériques dinucléaires par attaque de ligands coordinants (Figure 42).

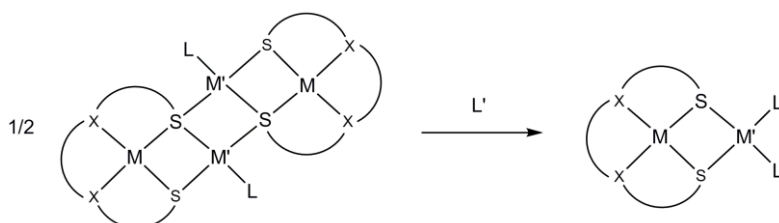


Figure 42 : stratégie de synthèse de complexes dinucléaires incorporant le motif $\{M(\mu-S)_2M'\}$ par rupture des liaisons intermoléculaires métal-thiolate d'un précurseur tétranucléaire ($M \neq M'$ sont des métaux de transition, $X=N, S$ et L, L' sont des ligands nucléophiles)

Nous avons adopté cette stratégie de synthèse pour l'obtention de quatre complexes hétérobimétalliques Ni-Ru. Les liaisons Ru-S à l'origine de la formation du composé oligomérique insoluble $\{\mathbf{1}(\text{PF}_6)\}_n$ ont été brisées par ajout d'un excès de ligand coordinant dans le dichlorométhane. Ainsi, les complexes dinucléaires solubles dans le dichlorométhane $\mathbf{2}(\text{PF}_6)$, $\mathbf{3}(\text{PF}_6)$, $\mathbf{4}(\text{PF}_6)$ et $\mathbf{5}(\text{PF}_6)$ sont obtenus par réaction de $\{\mathbf{1}(\text{PF}_6)\}_n$ avec les ligands diméthylsulfoxyde (DMSO), carbonyle (CO), triphénylphosphine (PPh_3) et tricyclohexylphosphine (PCy_3) respectivement. Ces différents ligands du ruthénium ont été utilisés afin de sonder leur influence stérique et électronique sur l'activité et le mécanisme catalytique éventuels des composés. Les quatre composés $\mathbf{2}(\text{PF}_6)$, $\mathbf{3}(\text{PF}_6)$, $\mathbf{4}(\text{PF}_6)$ et $\mathbf{5}(\text{PF}_6)$ ont été caractérisés en RMN et par spectrométrie masse par l'observation des pics moléculaires à $m/z = 646, 597, 831$ et 849 respectivement.

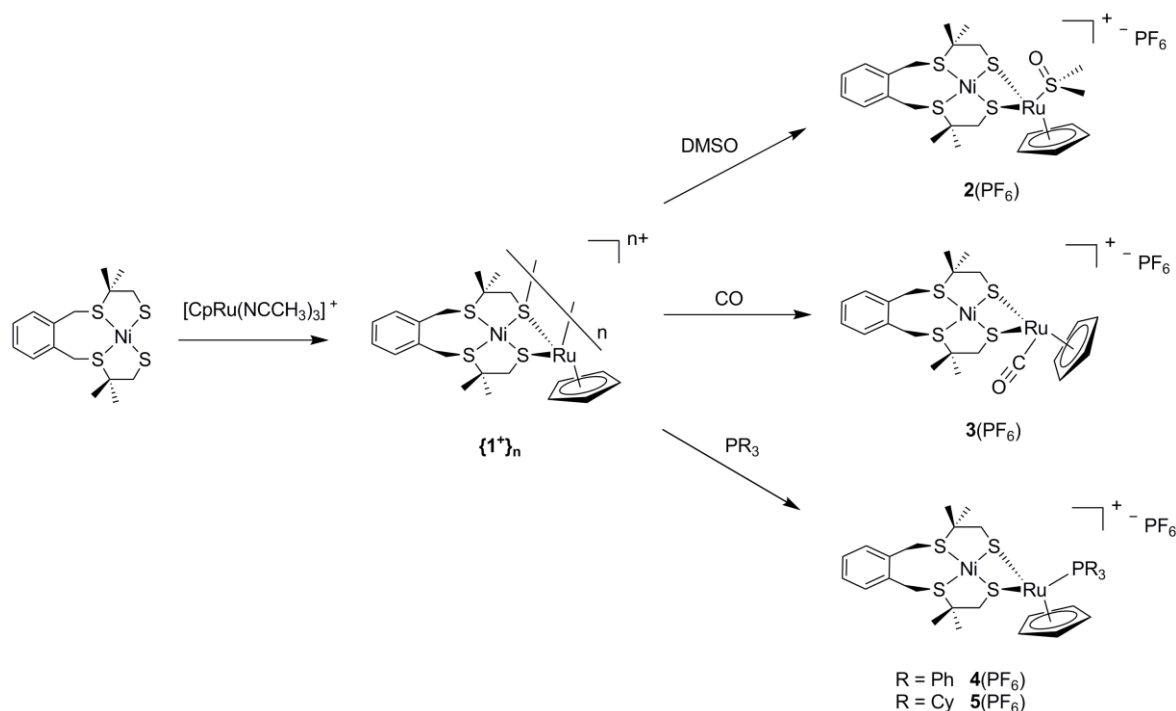


Figure 43 : synthèse de complexes dinucléaires possédant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{RuCp}\}$

2.2 Caractérisation structurale et spectroscopique

2.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de diéthyléther dans des solutions des complexes $2(\text{PF}_6)$, $3(\text{PF}_6)$ et $5(\text{PF}_6)$ dans le dichlorométhane. Ainsi, ces composés ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X. Dans les trois structures obtenues (Figure 44), le ruthénium adopte une géométrie pseudo-octaédrique formée par le ligand Cp^- , les deux atomes de soufre et le ligand monodentate (le DMSO lié par l'atome de soufre, CO ou PCy_3). La géométrie du motif $\{\text{Ni}(\text{xbsms})\}$ est conservée : dans les trois structures, l'atome de nickel est en environnement plan carré formé par les deux ligands thioéther et les deux ligands thiolate pontants. Les trois structures mettent en évidence le motif papillon $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Ru}\}$ formé par les deux ponts thiolate reliant les deux métaux. Les distances Ni-Ru dans les complexes $2(\text{PF}_6)$, $3(\text{PF}_6)$ et $5(\text{PF}_6)$ sont respectivement de 2,99, 3,11 et 2,91 Å. Les angles dièdres, formés dans ces composés par l'intersection des plans NiS_4 et RuS_2 sont de 113,8, 120,9 et 108,4 ° respectivement. Les distances intermétalliques sont plus courtes et les angles dièdres plus fermés dans ces composés que dans les complexes précédemment décrits au laboratoire contenant le même ligand autour du nickel, $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (**ou1**) (3,19 Å, 129,8°) et $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ (**ou3**) (3,29 Å, 124,1°). Toutes les distances et angles sont donnés à la fin du manuscrit dans la partie Données Cristallographiques.

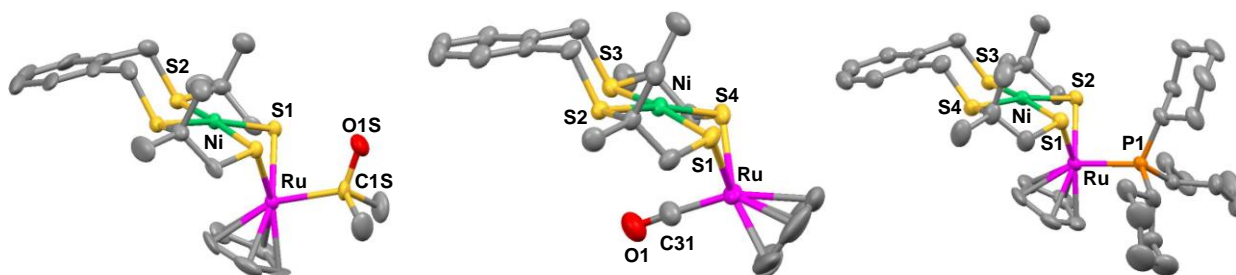


Figure 44 : structures cristallographiques des ions complexes 2^+ (à gauche), 3^+ (au centre) et 5^+ (à droite) (code couleur : nickel = vert, ruthénium=rose, soufre =jaune, oxygène=rouge, phosphore=orange, carbone=gris).

De plus, la stéréochimie de l'angle dièdre est également différente de celle observée pour les complexes **ou1** et **ou3**. A partir des structures disponibles pour l'ensemble des composés comportant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Ru}\}$, nous avons pu distinguer trois classes structurales différentes explicitées en Figure 45. La classe I contient les complexes $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]$,²⁵ $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}]^+$, ainsi que les deux complexes décrits par Ogo et coll. $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})(\text{NCCH}_3)]^{2+}$.¹³³ Les structures de la classe I se caractérisent par deux éléments : (i) un ligand monodentate du ruthénium pointe vers le deuxième centre métallique du complexe dinucléaire ; (ii) le motif organométallique à base de ruthénium et le cycle aromatique du ligand xbsms^{2-} sont en configuration *cis* par rapport au plan NiS_4 . Les cations 2^+ , 5^+ (et probablement 4^+) appartiennent à une seconde classe nommée classe II. Dans ces structures : (i) le ligand monodentate (DMSO, PCy_3 et PPh_3 respectivement) du ruthénium pointe dans une direction opposée au nickel ; (ii) le motif organométallique à base de ruthénium et le cycle aromatique du ligand xbsms^{2-} sont en configuration *trans* par rapport au plan NiS_4 . Enfin, le cation 3^+ définit une troisième classe. Le cycle aromatique du ligand xbsms^{2-} et le ruthénium sont en configuration *trans* par rapport au plan NiS_4 mais le ligand CO pointe vers le nickel sans être en interaction avec celui-ci ($d(\text{Ni}\cdots\text{CO}) \sim 3,3 \text{ \AA}$).

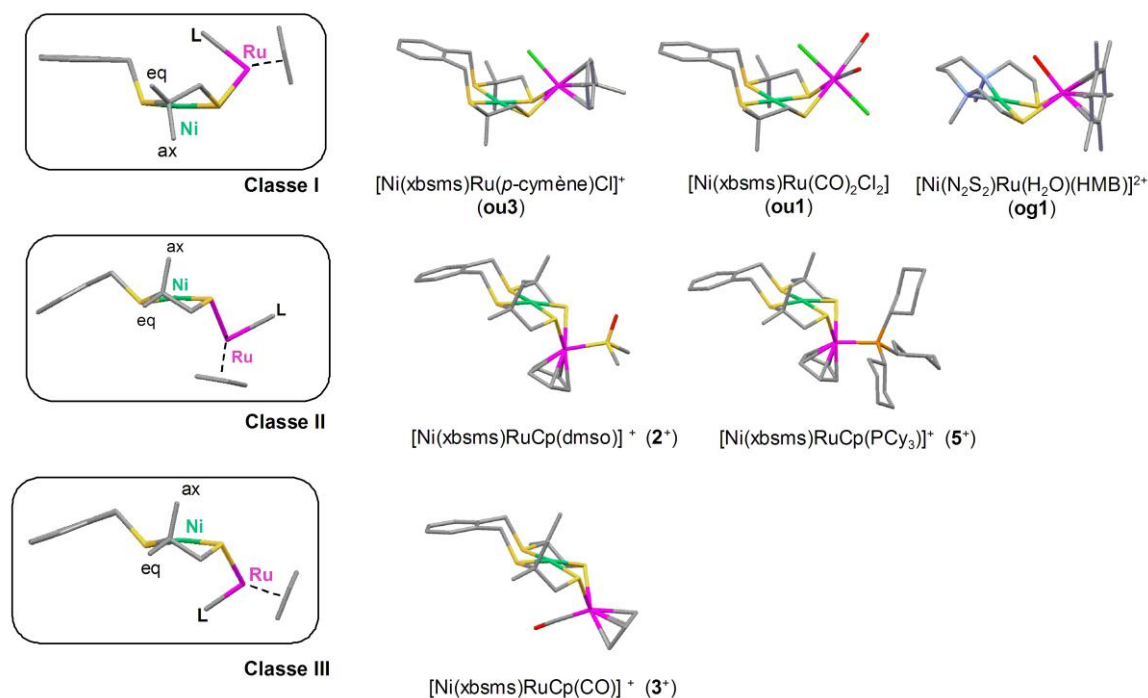


Figure 45 : classes structurales observées à l'état solide pour les complexes contenant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Ru}\}$ (vues de profil (à gauche) et structures (à droite) d'exemples représentatifs de ces trois classes

Ces formes isomériques sont observées à l'état solide au sein d'une même série de composés comportant le motif papillon $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Ru}\}$. Ces arrangements différents sont liés en partie aux interactions stériques intramoléculaires entre les ligands du ruthénium et les groupements méthyle du ligand xbsms^{2-} . Cependant, il est important de rappeler que ces arrangements observés au niveau moléculaire résultent également d'interactions existant au niveau intermoléculaire (empilement cristallin). En solution, les complexes sont moins contraints et peuvent adopter d'autres conformations. Pour le complexe **3**(PF_6) (classe III à l'état solide), nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence d'un équilibre dynamique en solution entre deux formes isomériques correspondant à deux classes structurales différentes : cette étude fait l'objet du paragraphe 2.2.3.

2.2.2 Caractérisation par RMN

Les structures à l'état solide des complexes **2**(PF_6) - **5**(PF_6) mettent en évidence une symétrie C_s par rapport au plan bissecteur de l'angle $\text{Ni}(\text{S}_{\text{thiolate}})_2$. En solution, cette symétrie est conservée pour tous les complexes. En revanche, seuls les complexes **2**(PF_6), **4**(PF_6) et **5**(PF_6) présentent une rigidité en solution : ils possèdent deux faces hétérotopiques et une seule conformation est observée. En effet, sur les spectres RMN ^1H de ces composés dans le

DMSO- d_6 , un singlet (d) correspondant aux cinq protons équivalents du ligand Cp^- est observé et tous les protons du ligand $xbsms^{2-}$ du nickel sont différenciés. Deux singlets sont observés pour les protons des groupements méthyle (b) et quatre doublets correspondent aux deux systèmes AB (axiaux et équatoriaux) des protons benzyliques (a) et méthyléniques (c). En revanche, d'après son spectre à température ambiante, le complexe $3(PF_6)$ existe sous deux formes distinctes en solution.

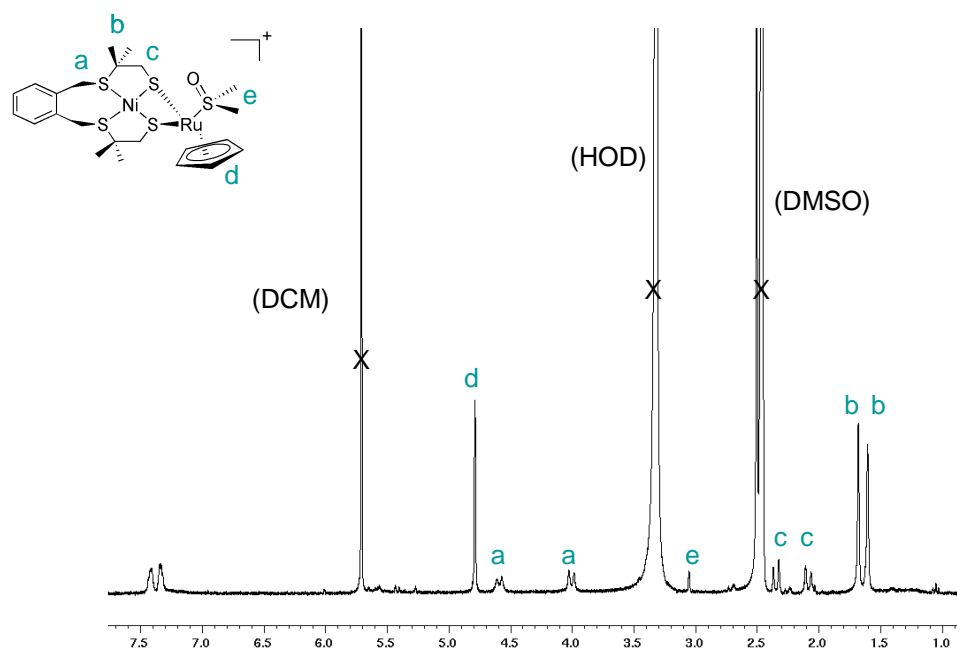


Figure 46 : spectre RMN 1H de $2(PF_6)$ (300 MHz, DMSO- d_6 , T=25°C)

2.2.3 Etude de la dynamique moléculaire du complexe $[Ni(xbsms)Ru(Cp)CO](PF_6)$ ($3(PF_6)$) en solution

Une étude RMN 1H en température a permis de mettre en évidence la non-rigidité stéréochimique du composé $3(PF_6)$. Des calculs théoriques effectués en collaboration avec l'équipe de Martin Field du Laboratoire de Dynamique Moléculaire de l'IBS de Grenoble, ont par la suite permis d'identifier les isomères en présence.

A température ambiante, le spectre RMN 1H de $3(PF_6)$ dans le DMSO- d_6 présente deux jeux distincts des signaux décrits ci-dessus, traduisant la présence de deux isomères en solution (Figure 47). Deux singlets correspondant aux cinq protons équivalents du ligand Cp^- sont observés et tous les protons du ligand $xbsms^{2-}$ du nickel sont différenciés. Les deux singlets attribués aux protons des groupements méthyle (b) sont dédoublés. Les quatre doublets

correspondant aux protons benzyliques (a) et méthyléniques (c) ont leur base élargie, ce qui traduit un début de coalescence de ces signaux.

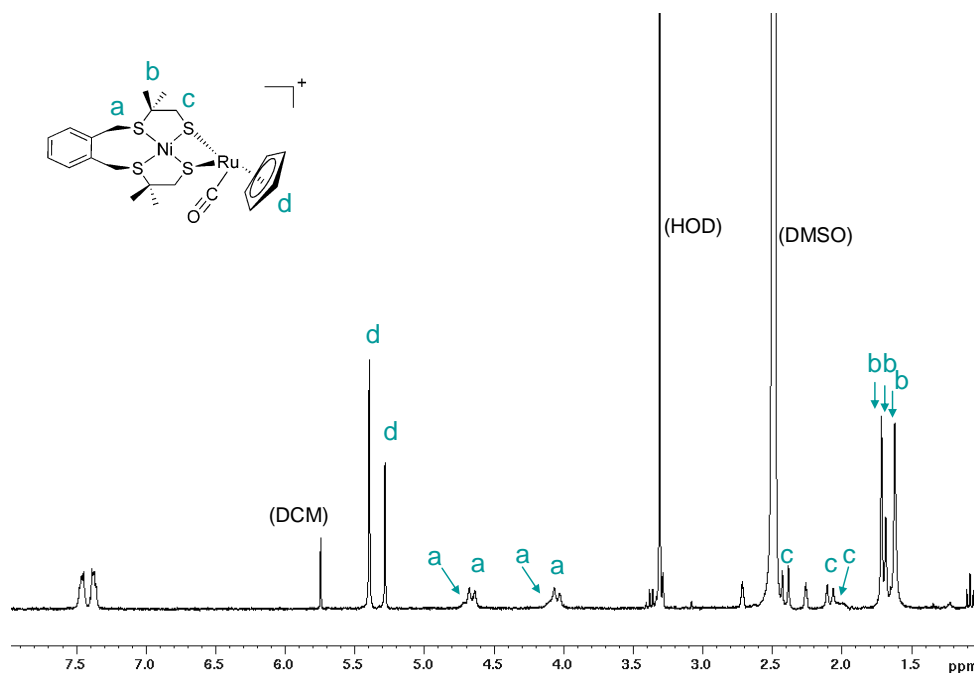


Figure 47 : spectre RMN ^1H de $3(\text{PF}_6)$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, $T=25^\circ\text{C}$)

Une étude en température a été menée. La Figure 48 montre l'évolution de la partie du spectre correspondant aux protons du ligand Cp^- . A 25°C , deux singulets ayant des intensités relatives 1 / 0,60 sont observés aux déplacements $\delta = 5,39$ et $5,29$ ppm, traduisant la présence de deux isomères en solution.

En augmentant la température, la coalescence des deux signaux est observée vers 95°C . A $T = 125^\circ\text{C}$, les deux formes sont en équilibre rapide et le signal observé est un signal moyen. Le phénomène est réversible si l'on redescend en température. A partir des valeurs de la température de coalescence ($T_{\text{coal}} = 368 \text{ K}$), de la différence des fréquences de résonance des deux espèces à TA ($\Delta\nu = 33,6 \text{ Hz}$ (0,112 ppm)) et des équations cinétiques appliquées aux réactions d'échanges observées en RMN, une enthalpie d'activation de $78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pu être déterminée pour l'interconversion entre les deux isomères.¹³⁴

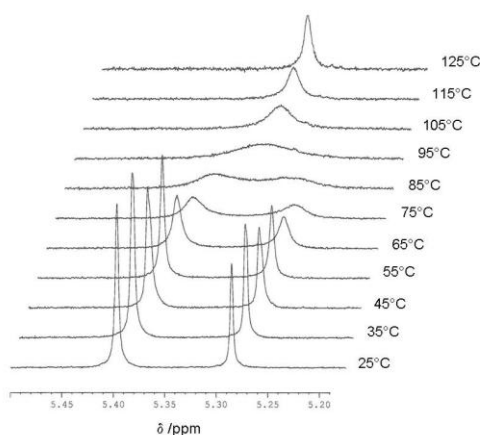


Figure 48 : évolution du spectre RMN ^1H (région du signal du Cp^-) de $3(\text{PF}_6)$ avec la température (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

Nous avons ensuite cherché à déterminer les structures respectives de ces deux isomères, à l'aide de calculs théoriques DFT. Nous avons supposé que la structure observée à l'état solide était l'une des deux espèces présentes en solution. Afin de déterminer la structure de l'autre forme, nous avons envisagé plusieurs isomères possibles (Figure 49) correspondant aux différentes classes structurales déjà observées (Figure 45) auxquelles nous avons ajouté une quatrième classe. Dans cette dernière classe (classe IV), (i) le motif organométallique à base de ruthénium et le cycle aromatique du ligand xbms^{2-} sont en configuration *cis* par rapport au plan NiS_4 ; (ii) le ligand monodentate du ruthénium pointe dans une direction opposée au nickel. Comme nous ne connaissons aucun représentant de la classe IV, deux constructions ont été réalisées, correspondant aux isomères C et D. La structure initiale de l'isomère C a été obtenue à partir de la structure déterminée à l'état solide par diffraction des rayons X. L'angle dièdre a été artificiellement ouvert d'une cinquantaine de degrés. L'optimisation de la structure de l'isomère C dans le DMF a cependant convergé vers une structure de classe III, similaire à la structure obtenue à l'état solide et d'énergie comparable. Un second isomère (D) a alors été construit, après une étude sur des modèles moléculaires de pailleasse, à partir de la structure initiale de l'isomère C mais en inversant la configuration des atomes de soufre des ligands thiolate.

La structure observée à l'état solide est de classe III. Les isomères A, B et D appartiennent aux classes structurales I, II et IV respectivement (Figure 45). Le passage d'un isomère à l'autre n'implique pas de rupture des ponts thiolate entre le nickel et le ruthénium. Il se fait par inversion successive des configurations des deux atomes de soufre des fonctions thioéther (passage de l'isomère de classe III à A) ou thiolate (passage des isomères A à B et de l'isomère D à l'isomère de classe III).

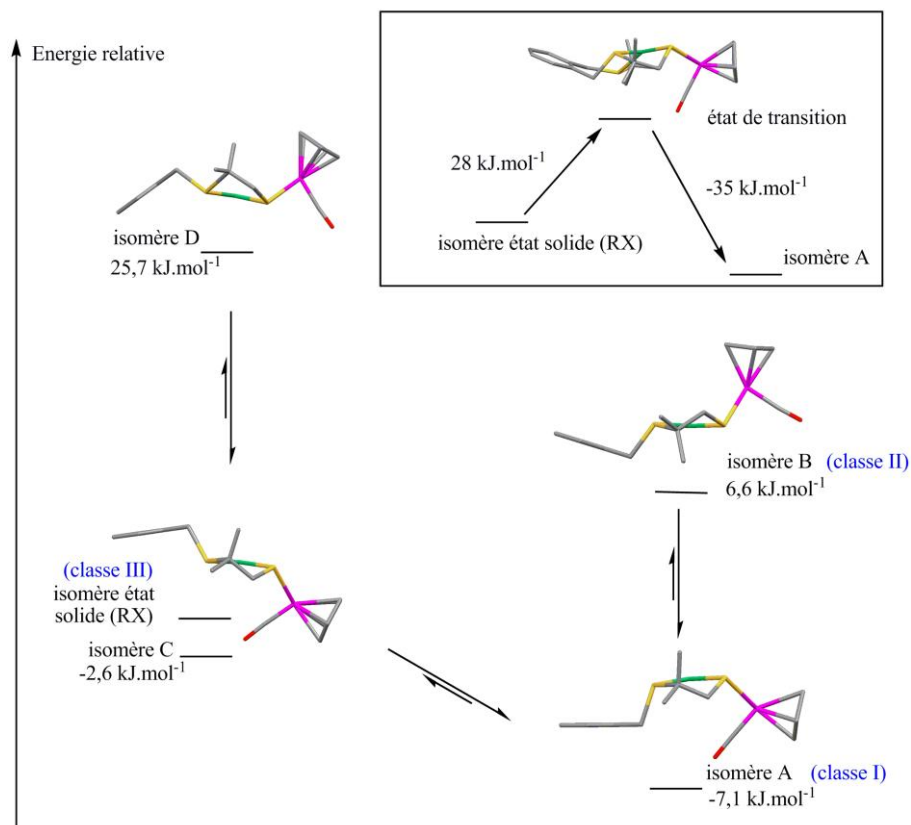


Figure 49 : chemins possibles d'isomérisation entre les structures A-D calculées des conformères du complexe 3⁺. Encadré : profil énergétique de l'interconversion entre les deux espèces en solution.

Les structures schématisées sur la Figure 49 sont des structures calculées et optimisées au niveau DFT (voir Partie Expérimentale). Les énergies de ces quatre isomères sont également indiquées sur la figure. L'isomère D possède une énergie élevée par rapport à l'isomère de classe III caractérisé à l'état solide. En revanche, les énergies des isomères A (classe I) et B (classe II) sont voisines de celle de l'isomère de classe III. L'isomère A est plus stable que l'isomère B et peut être obtenu à partir de la structure obtenue à l'état solide par une seule inversion de configuration de deux sulfures. Le passage à l'isomère B à partir de la structure obtenue à l'état solide nécessite d'inverser les configurations des thioéthers puis des thiolates pontants. A partir de ces observations, nous proposons que la solution de DMSO contienne l'isomère le plus stable comme espèce majoritaire (isomère A) en équilibre avec la structure déterminée à l'état solide.

La recherche de la structure de l'état de transition intermédiaire entre ces deux formes a été effectuée. Celui-ci est plus haut en énergie que la structure caractérisée à l'état solide (+28 kJ.mol⁻¹) et que l'isomère A (+35 kJ.mol⁻¹). La structure de l'état de transition est

asymétrique : la configuration d'un seul des deux atomes de soufre des fonctions thioéthers est inversée (encadré de la Figure 49). La différence de $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre la valeur calculée et la valeur déterminée expérimentalement pour la barrière énergétique est incluse dans la barre d'erreur attendue pour l'estimation de ce type de grandeur par les méthodes DFT utilisées.¹³⁵

Afin de confirmer les observations ci-dessus, nous avons également calculé les fréquences de vibration du ligand carbonyle dans les différents isomères. La bande de vibration de l'isomère A (2015 cm^{-1}) est plus basse que celle de l'isomère de classe III (2019 cm^{-1}), mais le faible écart d'environ 4 cm^{-1} entre ces deux fréquences ne peut pas être résolu par des mesures infrarouge en solution. Néanmoins, cet écart témoigne d'une rétrodonation électronique du métal vers le ligand CO plus importante dans le cas de l'isomère A et donc d'une densité électronique accrue sur le ruthénium. Cette observation peut être mise en parallèle avec l'observation en RMN ^1H d'un signal plus déblindé attribué au ligand Cp^- de l'isomère A majoritaire ($\delta = 5,39 \text{ ppm}$) comparé à celui de l'isomère caractérisé à l'état solide minoritaire ($\delta = 5,29 \text{ ppm}$).

De tels réarrangements conformationnels, déjà connus pour les complexes de nickel tétramines macrocycliques,¹³⁶ ont également été décrits pour des complexes de nickel tétrathioéthers macrocycliques par l'équipe de Rorabacher (Figure 50).¹³⁷ Le complexe **ro1** possède deux conformères stables *cis* (F-I) et *trans* (F-II). Dans l'état de transition entre ces deux formes, un des quatre atomes de soufre a sa configuration inversée.

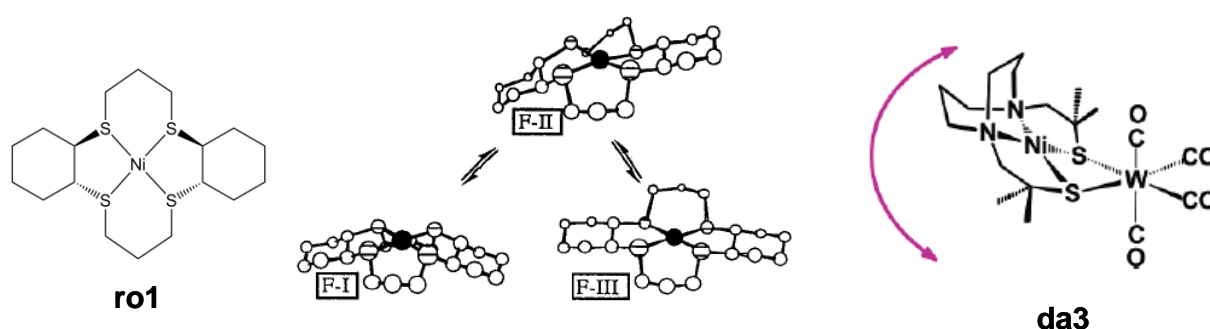


Figure 50 : équilibres conformationnels impliquant des inversions de configurations d'atomes de soufre

Par ailleurs, Darensbourg et coll. ont décrit la synthèse et la dynamique moléculaire en solution (RMN ^{13}C en température du ligand CO) du complexe dinucléaire **da3** (Figure 50).¹³⁸ Ce composé possède le même type de motif papillon $\{\text{Ni}(\text{RS}_2)\text{W}\}$ que les complexes Ni-Ru synthétisés au laboratoire. La présence de ligands de faible encombrement stérique sur

l'atome de tungstène rend possible la fluxionalité de la molécule en solution : la permutation des deux ligands carbonyles axiaux s'effectue avec une barrière d'activation de $65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce processus est attribué à une double inversion des configurations des thiolates pontants entre les deux unités $\{\text{NiN}_2\text{S}_2\}$ et $\{\text{W}(\text{CO})_4\}$, mécanisme similaire à celui que nous avons mis en évidence pour expliquer la non-rigidité stéréochimique de $\mathbf{3}^+$ (dans notre cas, il s'agit d'une double inversion des configurations des thioéthers).

2.3 Propriétés électrocatalytiques

2.3.1 Caractérisation électrochimique des complexes synthétisés

Les voltammogrammes cycliques des complexes dinucléaires $\mathbf{2}(\text{PF}_6)$ - $\mathbf{5}(\text{PF}_6)$ ont été enregistrés sur électrode de carbone vitreux dans le DMF en présence de l'électrolyte support $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$. Dans cette étude, tous les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}} 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (notée Ag/AgCl dans la suite).ⁱ

Le voltammogramme cyclique du composé $\mathbf{2}(\text{PF}_6)$ présente une vague cathodique mono-électronique irréversible à $-0,93 \text{ V}$ vs Ag/AgCl attribuée à un processus de type EC consistant en la réduction du centre ruthénium (étape électrochimique, E) et la décoordination du ligand dmsO (étape chimique, C). Ce point sera discuté en détails au Chapitre 3. La vague anodique correspondante est observée sur le balayage retour, légèrement aplatie, à $-0,11 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (Figure 51, en haut). Deux processus quasi-réversibles sont observés en oxydation à $0,15 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 150 \text{ mV}$) and $0,46 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) vs Ag/AgCl .

Le voltammogramme cyclique du complexe $\mathbf{3}(\text{PF}_6)$ (Figure 51, en bas) est caractérisé par une vague réversible mono-électronique en réduction à $-0,84 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ($\Delta E_p = 90 \text{ mV}$; $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \approx 1$). Un processus oxydatif irréversible est observé à $0,45 \text{ V}$ vs Ag/AgCl .

ⁱ Les valeurs référencées par rapport au couple $\text{Fc}^{+/0}$ peuvent être obtenues en soustrayant $0,53 \text{ V}$ aux valeurs des potentiels données par rapport à Ag/AgCl .

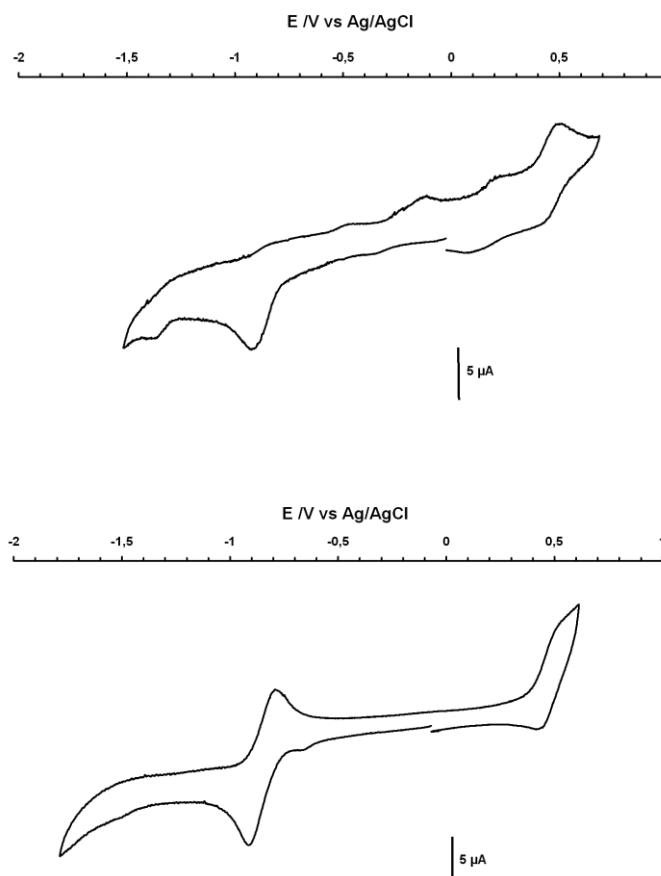


Figure 51 : voltammogrammes cycliques des complexes 2(PF₆) (en haut) et 3(PF₆) (en bas) (1,0 mmol.L⁻¹) enregistrés dans une solution de n-Bu₄NBF₄ dans le DMF (0,1 mmol.L⁻¹) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s⁻¹

Les voltammogrammes cycliques des complexes possédant les ligands phosphines **4**(PF₆) et **5**(PF₆) présentent une vague cathodique irréversible bi-électronique^j à -1,16 V and -1,22 V vs Ag/AgCl respectivement, suivie d'un second processus mono-électronique à -1,79 et -1,85 V vs Ag/AgCl respectivement. Dans la partie oxydation des voltammogrammes, deux processus réversibles mono-électroniques sont observés à 0,20 V et 0,56 V vs Ag/AgCl pour le complexe **4**(PF₆) (Figure 52, en haut) et à 0,08 V et 0,50 V vs Ag/AgCl pour le complexe **5**(PF₆) (Figure 52, en bas).

^j La nature bi-électronique de ces processus de réduction a été démontrée par des expériences de voltammétrie sur électrode tournante.

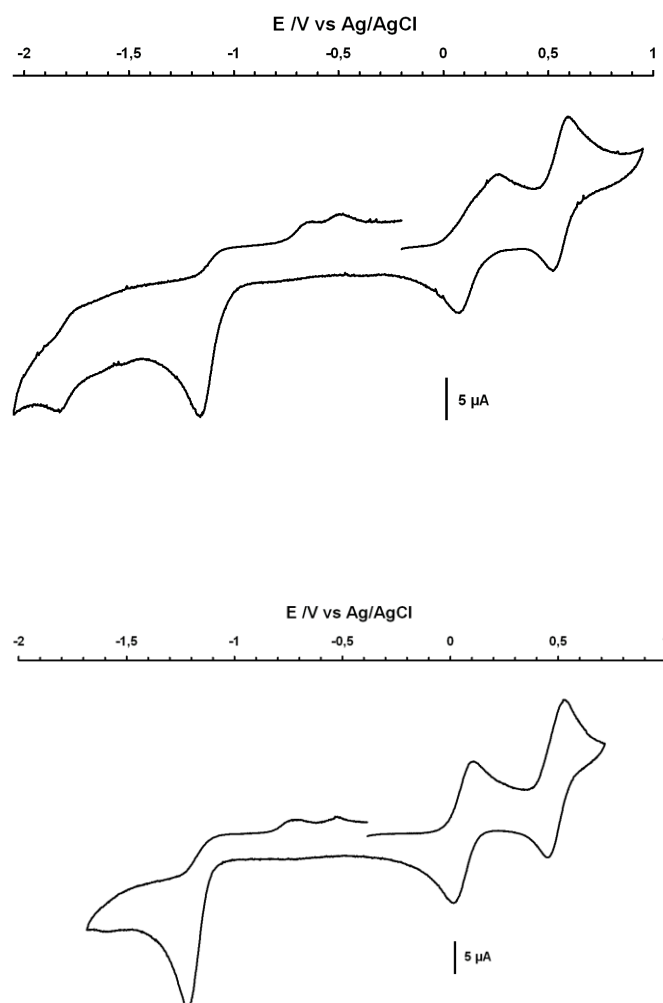


Figure 52 : voltammogrammes cycliques des complexes 4(PF₆) (en haut) et 5(PF₆) (en bas) (1,0 mmol.L⁻¹) enregistrés dans une solution de n-Bu₄NBF₄ dans le DMF (0,1 mmol.L⁻¹) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s⁻¹

2.3.2 Production électrocatalytique d'hydrogène

L'évaluation de l'activité catalytique des complexes synthétisés en électroréduction de protons est effectuée selon la méthodologie explicitée au Chapitre 1.

2.3.2.1 Mise en évidence de l'activité catalytique par voltammétrie cyclique

L'ajout de quantités croissantes de triéthylammonium sous forme d'un sel de chlorure ou de tétrafluoroborate, à des solutions électrolytiques des composés 2(PF₆)-5(PF₆) dans le DMF, entraîne l'apparition d'une nouvelle vague cathodique (Figure 53 à Figure 56) dont l'intensité augmente en même temps que le potentiel décroît : ce comportement est caractéristique d'un

phénomène électrocatalytique. L'ajout d'acide ne modifie pas les autres vagues caractéristiques des complexes décrites au paragraphe précédent : il n'y a donc pas protonation des complexes. Comme nous le montrerons au paragraphe suivant, la nouvelle vague catalytique correspond à la réduction des protons en hydrogène catalysée par les complexes $2(\text{PF}_6)\text{-}5(\text{PF}_6)$.

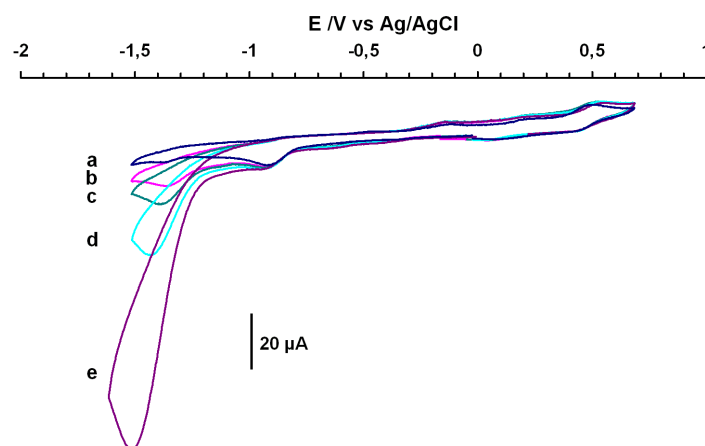


Figure 53 : voltammogrammes cycliques de $2(\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

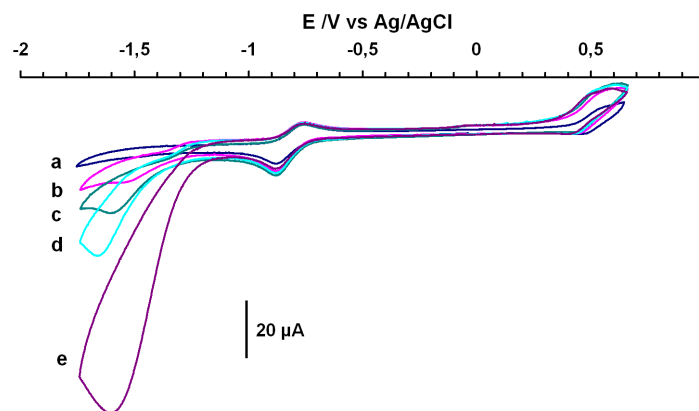


Figure 54 : voltammogrammes cycliques de $3(\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

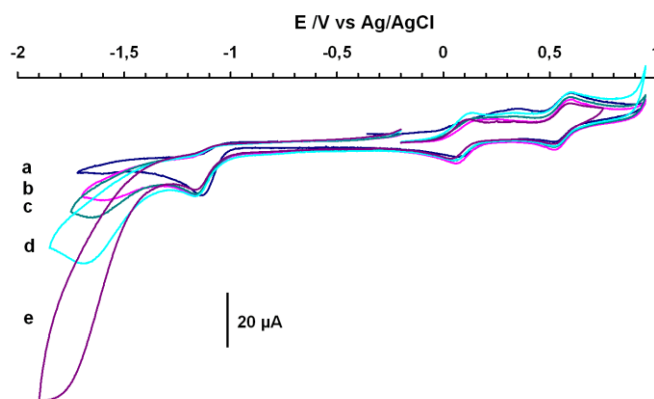


Figure 55 : voltammogrammes cycliques de $4(\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

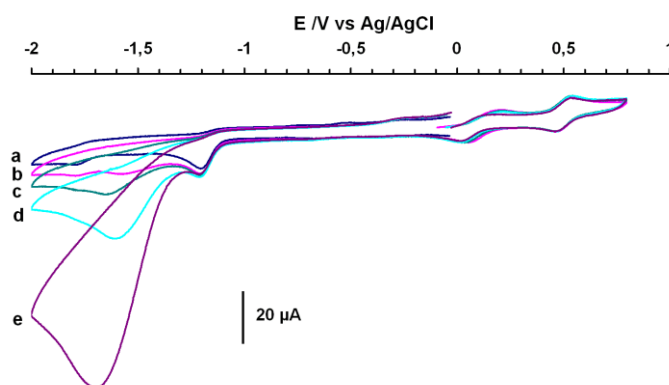


Figure 56 : voltammogrammes cycliques de $5(\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

2.3.2.2 Comparaison des différents catalyseurs renfermant le ligand Cp^-

L'étude en voltammétrie cyclique donne accès à deux propriétés essentielles permettant d'évaluer les propriétés catalytiques des catalyseurs étudiés : le potentiel d'activation et la vitesse de la réaction catalytique.

Les valeurs des potentiels d'électrocatalyse, E_{her} , ainsi que les valeurs correspondantes des surtensions observées pour la production catalytique d'hydrogène sont rassemblées dans le Tableau 6. Les paramètres électrocatalytiques obtenus pour les précurseurs $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ et $[(\text{Cp})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3](\text{PF}_6)$ sont également indiqués dans ce tableau.

	Potentiel d'électrocatalyse			surtension
	E_{her} (1,5 équiv.)	E_{her} (3 équiv.)	E_{her} (10 équiv.)	
[Ni(xbsms)RuCp(dmsu)](PF ₆) 2 (PF ₆)	-1,39	-1,44	-1,48	660 mV
[Ni(xbsms)RuCp(CO)](PF ₆) 3 (PF ₆)	-1,60	-1,65	-1,61	870 mV
[Ni(xbsms)RuCp(PPh ₃)](PF ₆) 4 (PF ₆)	-1,65	-1,69	-1,89	910 mV
[Ni(xbsms)RuCp(PCy ₃)](PF ₆) 5 (PF ₆)	-1,66	-1,62	-1,70	840 mV
[Ni(xbsms)]	-1,45	-1,46	-1,52	680 mV
[CpRu(CH ₃ CN) ₃](PF ₆)	-1,49	-1,67	-1,76	790 mV

Tableau 6 : propriétés électrocatalytiques de production d'hydrogène des complexes 2(PF₆)-5(PF₆) et des précurseurs mononucléaires à base de nickel et ruthénium. Les potentiels d'électrocatalyse, E_{her} , ont été mesurés par voltammétrie cyclique dans une solution de n-Bu₄NBF₄ dans le DMF (0,1 mmol.L⁻¹) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s⁻¹. Les surtensions indiquées sont calculées à partir de la valeur de E_{her} en présence de 3 équivalents de Et₃NH⁺ et de la valeur tabulée du potentiel standard du couple Et₃NH⁺/H₂ dans le DMF (-0,78 V vs Ag/AgCl).

Le graphe de la Figure 57 rend compte des vitesses catalytiques observées en voltammétrie cyclique pour les composés dinucléaires ainsi que pour les deux précurseurs mononucléaires à base de nickel et de ruthénium. Il montre que, pour tous les catalyseurs, le ratio i_c/i_p est proportionnel au nombre d'équivalents d'acide ajoutés. Le complexe [(Cp)Ru(NCCH₃)₃](PF₆) possède une vitesse de catalyse voisine de celle du composé [Ni(xbsms)Ru(Cp)CO](PF₆) et supérieure à celle des composés possédant les ligands phosphine. Dans le complexe **2**(PF₆) ([Ni(xbsms)Ru(Cp)(dmsu)](PF₆)) en revanche, la « synergie » entre les deux métaux confère à ce catalyseur une vitesse de catalyse plus élevée.

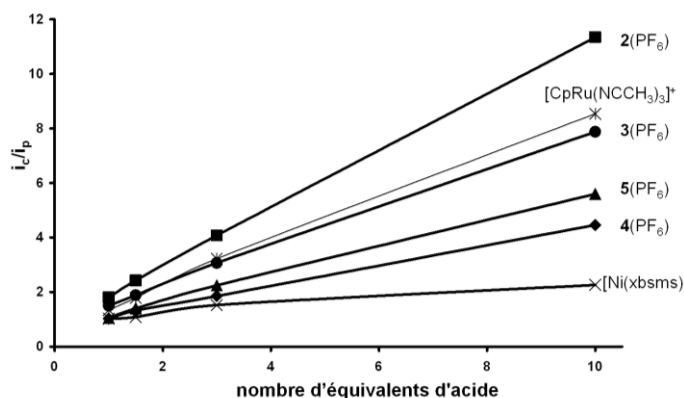


Figure 57 : évolution du rapport i_c/i_p entre l'intensité du courant du pic catalytique i_c et l'intensité du courant d'une vague monoélectronique i_p en fonction du nombre d'équivalents de Et₃NHCl ajoutés pour les complexes **2(PF₆), **3**(PF₆), **4**(PF₆), **5**(PF₆), [Ni(xbsms)] et [CpRu(CH₃CN)₃](PF₆)**

L'analyse du Tableau 6 et de la Figure 57 montre que le complexe **2**(PF₆) possède à la fois la plus faible surtension (660 mV) et la vitesse de catalyse la plus élevée (Figure 57). Il s'agit du

catalyseur le plus performant de cette série de complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-RS})_2\text{RuCp}\}$.

La substitution d'un ligand π -donneur neutre (tel que le *p*-cymène) par l'anion cyclopentadiényle dans le motif organométallique à base de ruthénium a permis de diminuer la surtension d'environ 160 mV par rapport au catalyseur le plus efficace en termes de nombre de cycles catalytiques effectués (Chapitre 1, Tableau 5 page 56) de la première série de composés synthétisés au laboratoire, $[\text{Ni}(\text{emi})\text{Ru}(\textit{p}\text{-cym})\text{Cl}]^-$ (**ou4**). Ce dernier possède cependant un i_c/i_p environ deux fois plus élevé que **2**(PF₆).⁶ Cette amélioration significative du potentiel d'électrocatalyse confirme la corrélation mise en évidence sur la première série de composés entre la densité électronique des centres métalliques et la valeur de la surtension pour la production d'hydrogène et valide l'approche utilisée.⁶

Les surtensions observées pour les composés **3**(PF₆)-**5**(PF₆) ont des valeurs voisines de celles observées pour les complexes dinucléaires Ni-Ru précédemment décrits (800-900 mV) et sont du même ordre de grandeur que celles complexes mononucléaires de nickel plan-carré possédant des ligands tétraazotés macrocycliques (décrits au Chapitre 1, Tableau 4 page 48). Ces trois composés Ni-Ru contiennent des ligands π -accepteurs sur le ruthénium (CO, PCy₃ et PPh₃) qui peuvent participer à la stabilisation des bas degrés d'oxydation d'intermédiaires réduits mais qui ne se décoordinent probablement pas du ruthénium au cours de la catalyse. Les mécanismes de production d'hydrogène par ces catalyseurs et par le complexe **2**(PF₆) sont a priori différents (voir Chapitre 3, paragraphe 2.3.5 page 140).

2.3.2.3 Production d'hydrogène au cours d'électrolyses à potentiel contrôlé

Pour confirmer que les vagues électrocatalytiques mises en évidence au paragraphe précédent correspondent bien à la production d'hydrogène, nous avons effectué des expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé de solutions d'Et₃NHCl en présence des catalyseurs **2**(PF₆)-**5**(PF₆).

La Figure 58 illustre l'évolution de la charge traversant la nappe de mercure au cours de l'électrolyse de 0,7 mmol de Et₃NHCl (0,1 mol.L⁻¹) en présence de 14 μ mol (0,002 mol.L⁻¹) du catalyseur **2**(PF₆) à -1,60 V vs Ag/AgCl in DMF. Les protons fournis par les 50 équivalents de l'acide Et₃NHCl sont réduits en H₂ (23 turnovers) en 4h, ce qui correspond à une conversion de 92%. Le suivi volumétrique à pression atmosphérique de l'hydrogène

produit au cours de l'expérience d'électrolyse a été effectué. Au bout de 4 h d'électrolyse, un volume de 8 mL d'hydrogène est dégagé. La pureté du gaz a été contrôlée par CPG. A partir de ces données, un rendement faradique de 98,5% a été déterminé. Les mêmes rendements sont obtenus lorsque l'électrolyse est effectuée au potentiel $-1,40$ V vs Ag/AgCl.

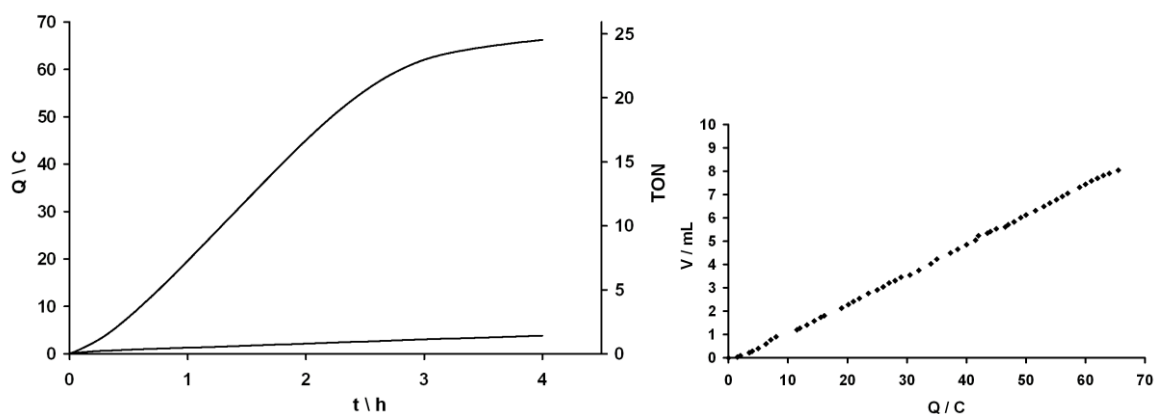


Figure 58 : électrolyse à $-1,60$ V vs Ag/AgCl d'une solution de Et_3NHCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et $\text{n-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF (7 mL) sur nappe de mercure ($\sim 1,23 \text{ cm}^2$) en l'absence et en présence de $2(\text{PF}_6)$ (2 mmol.L^{-1}). 1 turnover correspond à 2,7 C. Le volume d'hydrogène produit en fonction de la charge est représenté sur le graphe de droite.

Par ailleurs, une très faible activité catalytique de production d'hydrogène ($0,1 \text{ turnover.h}^{-1}$) est observée lorsque l'électrolyse est effectuée à $-1,0$ V vs Ag/AgCl, c'est-à-dire au potentiel de réduction du complexe 2^+ en l'absence d'acide.

Les résultats obtenus au cours des expériences d'électrolyse des composés $2(\text{PF}_6)$ - $5(\text{PF}_6)$ dans des conditions expérimentales légèrement différentes de celles de l'expérience précédente sont rassemblés dans le Tableau 7 : le rapport des concentrations [acide]/[catalyseur] est multiplié par deux. La concentration du catalyseur est standardisée à 1 mmol.L^{-1} et la concentration d'acide n'a pas varié. Ces électrolyses sont donc effectuées en présence de 100 équivalents de donneur de protons contre 50 équivalents dans l'expérience précédente.

Les expériences d'électrolyses permettent de comparer ces différents composés en ce qui concerne à la fois leur vitesse de catalyse et leur stabilité lors de l'accomplissement de nombreux cycles catalytiques.

	surtension	Electrolyse à potentiel contrôlé		
		TON total (3 h)	TOF (h ⁻¹)	TOF ₀ (h ⁻¹)
[Ni(xbsms)RuCp(dmsu)](PF ₆) 2 (PF ₆)	660 mV	13	4,3	7
[Ni(xbsms)RuCp(CO)](PF ₆) 3 (PF ₆)	870 mV	15,8	5,3	6,7
[Ni(xbsms)RuCp(PPh ₃)](PF ₆) 4 (PF ₆)	910 mV	3,6	1,2	1,7
[Ni(xbsms)RuCp(PCy ₃)](PF ₆) 5 (PF ₆)	840 mV	3	1,0	1,8
[CpRu(CH ₃ CN)](PF ₆)	790 mV	8	2,7	3
[Ni(xbsms)]	680 mV	5,1	1,7	2,3

Tableau 7 : propriétés électrocatalytiques de production d'hydrogène des complexes 2(PF₆)-5(PF₆) et des précurseurs mononucléaires à base de nickel et ruthénium mesurées lors d'expériences d'électrolyse à -1.60 V vs Ag/AgCl de solution de Et₃NHCl (0,1 mol.L⁻¹) et n-Bu₄NBF₄ (0,1 mol.L⁻¹) dans le DMF sur nappe de mercure (1,23 cm²) en présence de catalyseur en concentration millimolaire. Les fréquences initiales de cycles catalytiques (TOF₀) correspondent au nombre de cycles effectués au cours de la première heure d'électrolyse. Les surtensions indiquées sont calculées à partir de la valeur de E_{her} en présence de 3 équivalents de Et₃NH⁺ et de la valeur tabulée du potentiel standard du couple Et₃NH⁺/H₂ dans le DMF (-0,78 V vs Ag/AgCl).

La Figure 59 montre l'évolution du nombre de cycles catalytiques effectués par les complexes 2(PF₆)-5(PF₆) et le complexe [Ni(xbsms)]. La vitesse initiale de catalyse du composé 2(PF₆) est la plus élevée. Cependant le complexe 3(PF₆) possède une stabilité en solution supérieure. Il effectue un plus grand nombre de turnovers sur les 3 h d'expérience et sa vitesse de catalyse reste constante. Les composés renfermant les ligands phosphines (4(PF₆) et 5(PF₆)) ont une activité catalytique nettement inférieure au complexe mononucléaire de nickel [Ni(xbsms)].

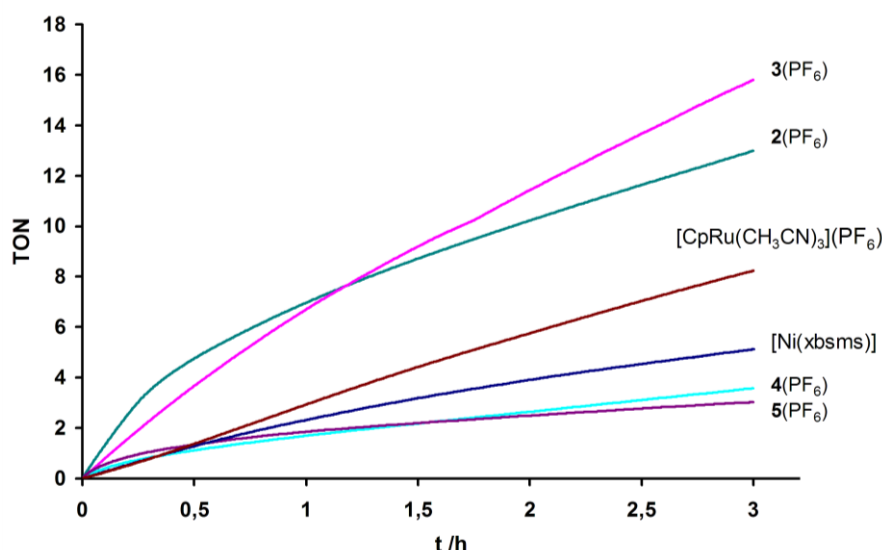


Figure 59 : évolution du nombre de cycles catalytiques en fonction du temps lors d'une électrolyse sur nappe de mercure (~1,23 cm²) pour les complexes 2-5(PF₆) et les précurseurs mononucléaires [Ni(xbsms)] et [CpRu(NCCH₃)₃](PF₆) à -1,60 V vs Ag/AgCl, dans une solution de n-Bu₄NBF₄ (0.1 mol.L⁻¹) dans le DMF en présence de 100 équivalents de Et₃NHCl (0,1 mol.L⁻¹)

2.3.2.4 Stabilité de l'espèce catalytiquement active au cours de l'électrolyse

La nature exacte de l'espèce catalytiquement active est une question récurrente en catalyse homogène. Ce paragraphe fournit quelques éléments de réponse et présente des expériences visant à la détermination de la nature et de la stabilité l'espèce catalytique active.

Des nanoparticules métalliques sont souvent formées et impliquées au cours de processus réductifs tels que les électrolyses à potentiel contrôlé.¹³⁹ Cependant, l'observation d'une activité catalytique soutenue lors des expériences d'électrolyse que nous avons effectuées sur nappe de mercure, suggère que la structure moléculaire du complexe est conservée. En effet, si des nanoparticules métalliques existaient en solution, des amalgames inactifs se formeraient et la perte immédiate de l'activité serait alors observée.

L'intégrité du motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-RS})_2\text{Ru}\}$ est également illustrée par le fait que l'activité observée des composés est supérieure à celle de ces précurseurs $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ et $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$, à la fois en terme de surtension (Tableau 6) et de vitesse de catalyse dans le cas du catalyseur **2**(PF₆) (Figure 57). Il n'y a donc pas de dissociation immédiate des composés dinucléaires Ni-Ru au cours de l'électrolyse.

L'électrolyse d'une solution (7 mL) de Et₃NHCl (76 mmol.L⁻¹) utilisant le catalyseur **2**(PF₆) (4.5 mmol.L⁻¹) a été menée à -1,6 V vs Ag/AgCl et arrêtée après l'accomplissement de deux turnovers correspondant, dans ces conditions, au passage de 12 C. Afin de restaurer le catalyseur dans son état d'oxydation initial, une électrolyse à -0,5 V vs Ag/AgCl a été effectuée pendant 1 h. Le voltammogramme cyclique de la solution obtenue présente une vague cathodique irréversible à -0,94 V vs Ag/AgCl correspondant à la réduction de **2**(PF₆) avec une perte d'intensité de seulement 10% après électrolyse (Figure 60).

De plus, le spectre RMN ³¹P de la solution électrolysée dans laquelle un excès de tricyclohexylphosphine a été ajouté présente uniquement deux signaux attribués à l'excès de PCy₃ et au composé **5**(PF₆) qui s'est formé *in situ*. Le signal correspondant à la coordination du ligand PCy₃ au ruthénium du complexe $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ dans un mélange DMF/DMSO n'est pas présent. Cette expérience démontre l'intégrité du cœur $\{\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}\}$ dans les conditions très réductrices des électrolyses effectuées.

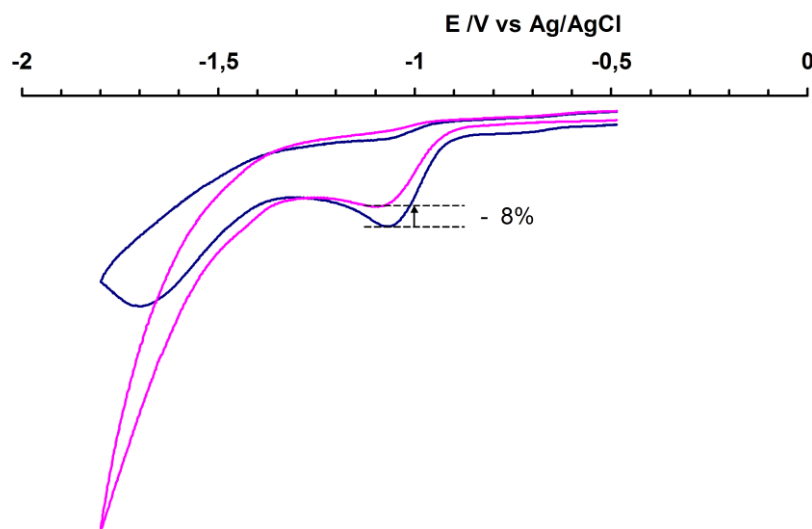


Figure 60 : voltammogrammes cycliques avant (bleu) et après (rose) électrolyse à $-1,60$ V vs (Ag/AgCl) (arrêtée après 2 turnovers) d'une solution de Et_3NHCl ($0,075 \text{ mol.L}^{-1}$) et $\text{n-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF (7 mL) sur nappe de mercure ($\sim 1,23 \text{ cm}^2$) en présence de $2(\text{PF}_6)$ ($4,5 \text{ mmol.L}^{-1}$). 1 turnover correspond à $6,08 \text{ C}$.

Néanmoins, l'activité catalytique initiale (TOF_0) des composés Ni-Ru n'est pas conservée au long des 4 h des expériences d'électrolyse (Tableau 7). Afin de quantifier la dégradation du catalyseur en solution, une expérience au cours de laquelle deux phases successives d'électrolyse sont effectuées a été menée (Figure 61). Après 1 h de pré-électrolyse à $-1,6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ de la solution électrolytique contenant 50 mM de Et_3NH^+ , le catalyseur est ajouté à la solution et une électrolyse est effectuée à $-1,6 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Au cours des 4 h de cette première phase d'électrolyse, 18 cycles catalytiques sont accomplis avec un rendement faradique de 66%. L'électrolyse a ensuite été relancée après ajout d'acide HBF_4 dans la solution électrolytique afin de régénérer, à partir de la triéthylamine formée, la quantité de Et_3NH^+ consommée au cours des premières 4 h d'électrolyse. Lors de cette seconde phase d'électrolyse, le catalyseur conserve 70% de son activité : au cours des 3 h 40 de cette seconde phase d'électrolyse, 14,7 cycles catalytiques sont accomplis avec un rendement faradique de 77%. Au total, le catalyseur a pu accomplir 31,7 turnovers sur les deux fois 4 h d'expérience, avec des rendements faradiques similaires (de l'ordre de 70%).

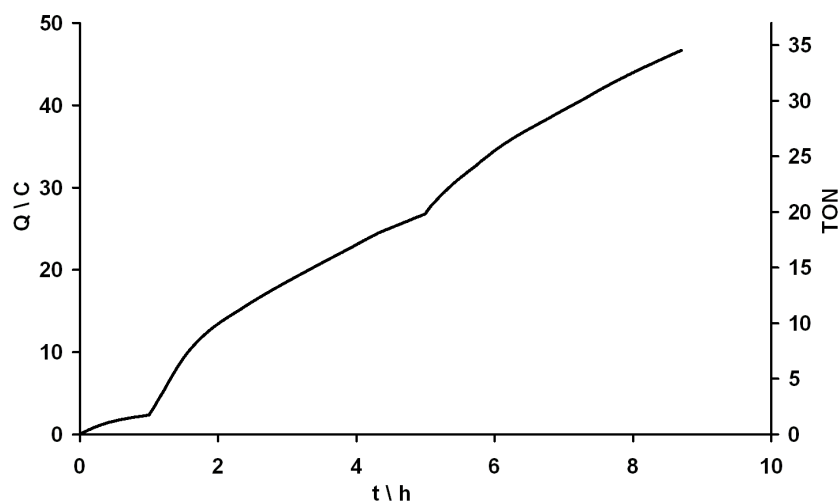


Figure 61 : électrolyse à $-1,60$ V vs Ag/AgCl d'une solution de Et_3NHCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF (7 mL) sur nappe de mercure ($\sim 1,23 \text{ cm}^2$) puis en présence de $2(\text{PF}_6)$ (1 mmol.L^{-1}) puis après ajout de HBF_4 (0,6 mmol). 1 turnover correspond à 1,351 C.

3 Les complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-RS})_2\text{RuCp}^*\}$

Au cours de la partie précédente, nous avons confirmé qu'en augmentant la densité électronique sur le ruthénium, le potentiel d'électrocatalyse pouvait être rendu plus positif, probablement du fait de l'augmentation du caractère hydruure de l'intermédiaire catalytique actif (voir Chapitre 3). Afin de poursuivre cette stratégie et diminuer encore davantage la surtension nécessaire à l'observation de l'activité catalytique de production d'hydrogène par les complexes Ni-Ru, nous avons décidé de substituer le ligand carbocyclique du ruthénium Cp^- utilisé dans les complexes Ni-Ru précédents par le ligand Cp^{*-} . Les effets inductifs des substituants méthyles du cyclopentadiényle rendent ce ligand plus σ -donneur que le ligand Cp^- .

3.1 Synthèse et caractérisations spectroscopiques

Trois complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-RS})_2\text{RuCp}^*\}$ ont été synthétisés selon une approche analogue à celle utilisée pour la synthèse des complexes incorporant le motif $\{\text{RuCp}\}^+$. L'utilisation du ligand plus encombré Cp^{*-} peut permettre de limiter les phénomènes d'oligomérisation observés dans le cas précédent.

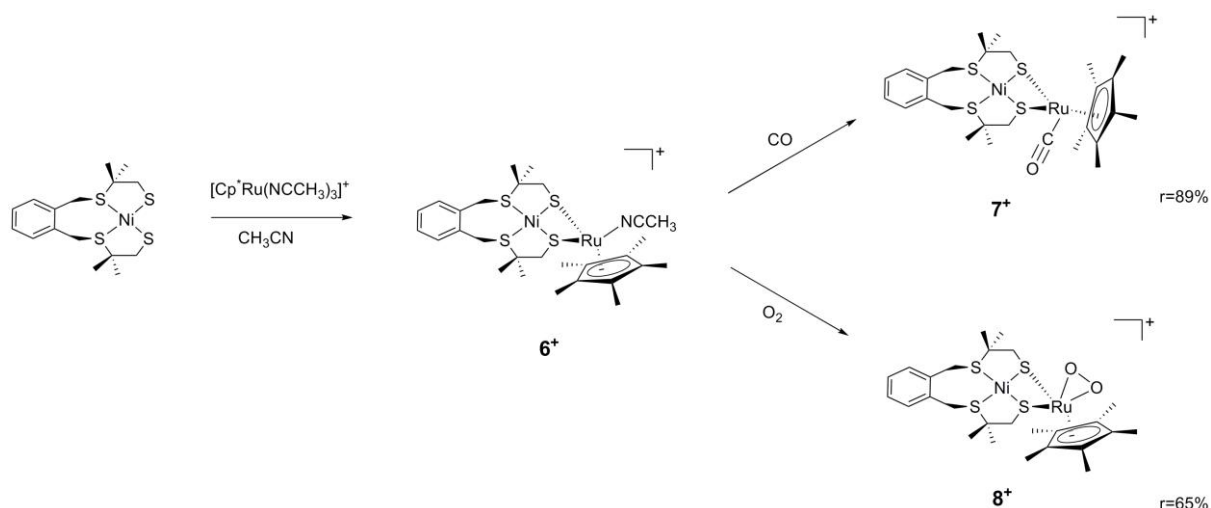


Figure 62 : synthèse de complexes dinucléaires possédant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{RuCp}^*\}^+$

Le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{NCCH}_3)](\text{PF}_6)$ (**6**(PF_6)) est directement obtenu par réaction entre le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ et le composé commercial $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3](\text{PF}_6)$ dans l'acétonitrile. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques. En raison de la sensibilité de ce composé à l'oxygène, il a été manipulé en boîte à gants. Cependant, il n'a pas pu être isolé à l'état solide et complètement caractérisé. La formule donnée ci-dessus est donc encore spéculative puisque nous ne savons pas s'il existe sous une forme dimérique tétranucléaire ou si la sphère de coordination du ruthénium est complétée par une molécule de solvant (comme représenté sur le schéma de synthèse). Rauchfuss et coll. ont décrit une série de complexes Ni-Ru similaires mais renfermant des ligands différents autour du nickel. Ils ont également observé ces deux types de structures (**ra6** et **ra7**) selon l'encombrement stérique de ce dernier ligand (Figure 63).⁷⁰

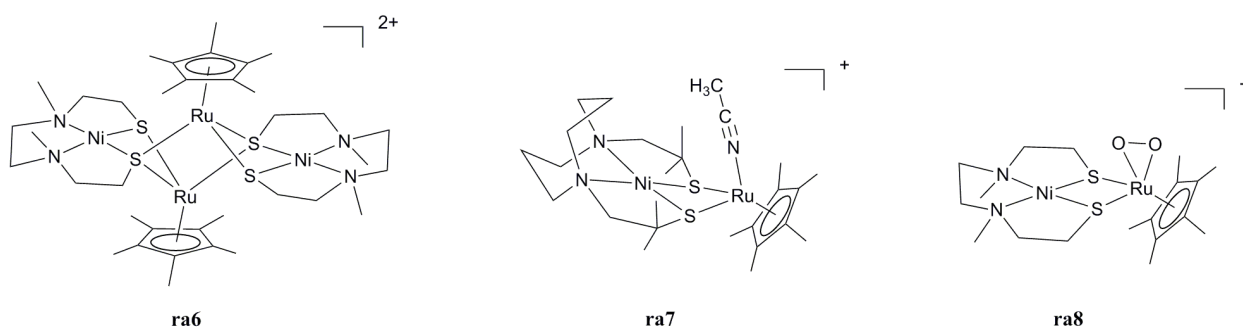


Figure 63 : complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{RuCp}^*\}^+$ décrits par Rauchfuss et coll.

Mis sous 2 bar de CO dans l'acétonitrile, le complexe **6**(PF_6) conduit à la formation du composé $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**7**(PF_6), Figure 62). Celui-ci est obtenu après évaporation du solvant sous la forme d'une poudre marron-vert avec un rendement de 89%. Le spectre infrarouge de **7**(PF_6) en pastille de KBr présente une bande de vibration intense à

1921 cm^{-1} correspondant à la vibration du ligand carbonyle lié au ruthénium. Le spectre du complexe analogue **3**(PF₆) qui renferme le ligand Cp⁻ présente une bande de vibration ν_{CO} à 1945 cm^{-1} . La comparaison de ces deux valeurs confirme l'augmentation de la densité électronique sur le ruthénium par l'utilisation du ligand plus électrodonneur Cp*⁻ qui se traduit par une rétrodonation électronique du ruthénium vers le ligand CO plus importante et entraîne la diminution de l'ordre et donc de la force de la liaison C \equiv O.

Le spectre RMN ¹H de **7**(PF₆) dans le DMSO-*d*₆ met en évidence une symétrie C_s du complexe qui présente deux faces hétérotopiques. Contrairement au composé **3**(PF₆), une seule conformation est observée en solution ; l'utilisation du ligand Cp*⁻ plus encombré peut expliquer cette rigidité en solution.

Le complexe **7**(PF₆) a été caractérisé en spectrométrie de masse avec les bonnes répartitions isotopiques. Les composés ioniques **7**⁺ ([Ni(xbsms)Ru(Cp*)(CO)]⁺) et {**7**-CO}⁺ sont détectés à m/z =667 (100%) et 639 (35%) respectivement.

Des monocristaux du composé **7**(PF₆) ont pu être obtenus mais leur faible taille n'a pas permis d'obtenir un modèle satisfaisant (R_{final} = 17,6%). Cependant, cette étude cristallographique permet d'affirmer que le complexe [Ni(xbsms)Ru(Cp*)(CO)](PF₆) appartient à la classe III.

En solution et en dehors de la boîte à gants, le complexe **6**(PF₆) est très sensible à l'oxygène. Il forme très rapidement et de manière quantitative, d'après son spectre RMN ¹H, le complexe [Ni(xbsms)Ru(Cp*)(O₂)](PF₆) (**8**(PF₆), Figure 62). La fixation du ligand O₂ est visible par le changement de coloration de la solution qui passe de bleu-vert à marron. Le complexe **8**(PF₆) est obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 65%. Ce complexe a été caractérisé en spectrométrie de masse avec les bonnes répartitions isotopiques. Le cation **8**⁺ ([Ni(xbsms)Ru(Cp*)(O₂)]⁺) est détecté à m/z =671 (100%). Il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux de ce composé de taille suffisante pour une détermination de structure cristallographique. Cependant, on peut proposer, sur la base de la structure obtenue par Rauchfuss pour un composé analogue **ra8** (Figure 63), que le ligand O₂ se lie de manière bidentate au centre ruthénium.

3.2 Caractérisation électrochimique

Les voltammogrammes cycliques des complexes **6**(PF₆), **7**(PF₆) et **8**(PF₆) ont été enregistrés sur électrode de carbone vitreux dans le DMF en présence de l'électrolyte support n-Bu₄NBF₄.

Le voltammogramme cyclique du complexe **6**(PF₆) (Figure 64) présente deux vagues irréversibles en réduction à -1,00 V et -1,34 V vs Ag/AgCl et une vague anodique irréversible à -0,55 V vs Ag/AgCl.

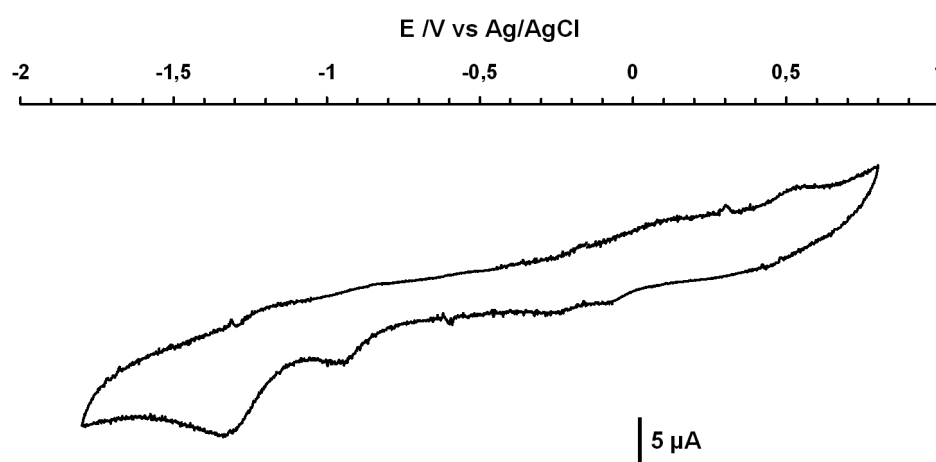


Figure 64 : voltammogramme cyclique du complexe **6**(PF₆) (1,0 mmol.L⁻¹) enregistré dans une solution de n-Bu₄NBF₄ dans le DMF (0,1 mmol.L⁻¹) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s⁻¹

Le voltammogramme cyclique du complexe **7**(PF₆) (Figure 65) est similaire à celui du complexe **3**(PF₆). Il présente une vague réversible mono-électronique en réduction à -0,86 V vs Ag/AgCl ($\Delta E_p = 120$ mV; $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$) et une vague cathodique irréversible à -1,5 V. Un processus oxydatif irréversible est observé à 0,56 V vs Ag/AgCl.

Les voltammogrammes cycliques des complexes **6**(PF₆) synthétisé en boîte à gants et **8**(PF₆) sont superposés Figure 66. Le voltammogramme de **8**(PF₆) (courbe noire) est compliqué. Il présente deux vagues irréversibles et presque confondues en réduction entre -0,60 et -0,80 V vs Ag/AgCl. Par comparaison avec le comportement des autres composés Ni-Ru, il est plausible que le ligand O₂ soit éliminé de la sphère de coordination du ruthénium à l'issue de ces deux transferts électroniques, ce qui expliquerait leur irréversibilité. Cette hypothèse est

confirmée par l'observation de vagues de faible intensité, observées à -1 V et $-1,5$ V vs Ag/AgCl attribuables au complexe $6(\text{PF}_6)$.

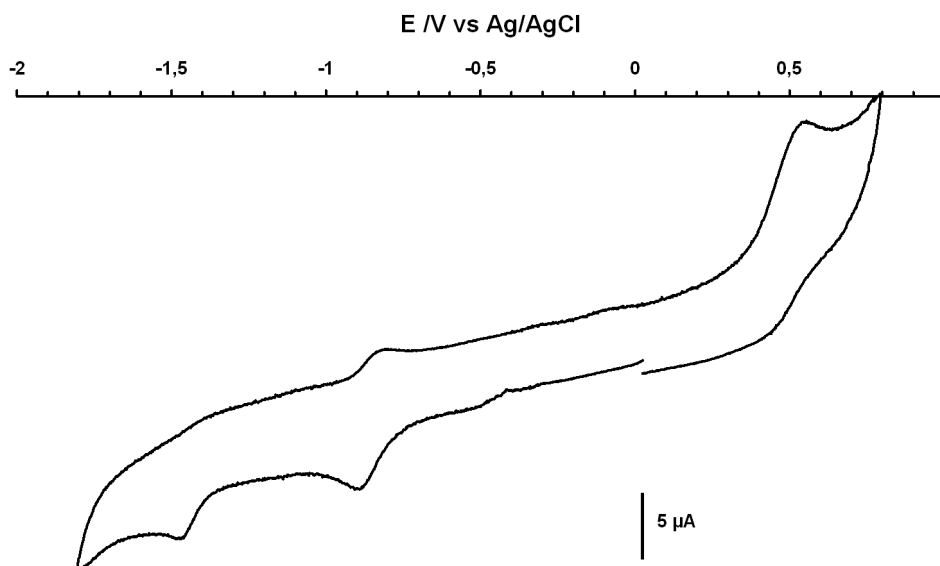


Figure 65 : voltammogramme cyclique du complexe $7(\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) enregistré dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

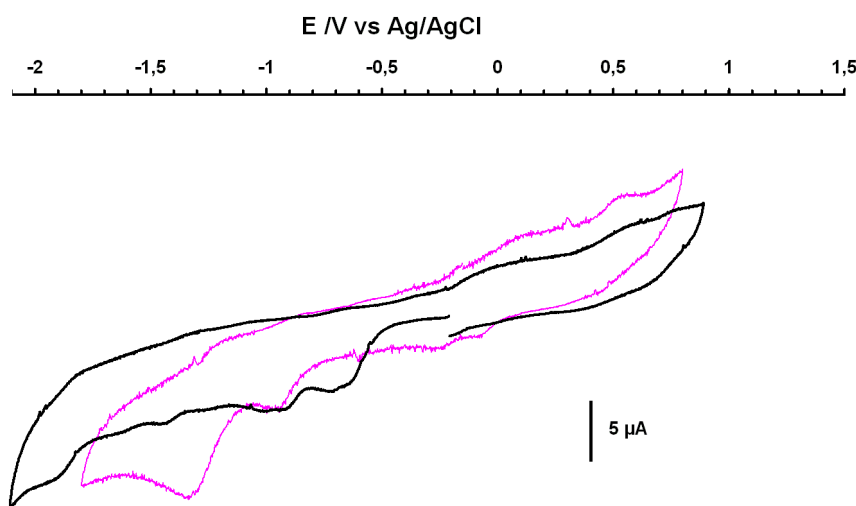


Figure 66 : voltammogrammes cycliques des complexes $6(\text{PF}_6)$ (courbe rose) et $8(\text{PF}_6)$ (courbe noire) ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

3.3 Propriétés electrocatalytiques

3.3.1 Mise en évidence par voltammétrie cyclique

Rauchfuss et coll. ont décrit la synthèse de composés dinucléaires Ni-Ru incorporant le ligand Cp^{*-} (Figure 63) mais n'ont pas étudié leurs propriétés catalytiques d'électroréduction de protons en hydrogène.⁷⁰ En revanche, les complexes que nous avons synthétisés présentent une telle activité catalytique. Des ajouts de quantités croissantes de l'acide faible Et_3NH^+ à des solutions électrolytiques des composés **6**(PF₆), **7**(PF₆) et **8**(PF₆) dans le DMF, entraînent l'apparition d'une nouvelle vague catalytique en réduction sur les voltammogrammes cycliques enregistrés (Figure 67, Figure 68 et Figure 69) à $-1,40$ V, $-1,60$ V et $-1,52$ V vs Ag/AgCl respectivement.

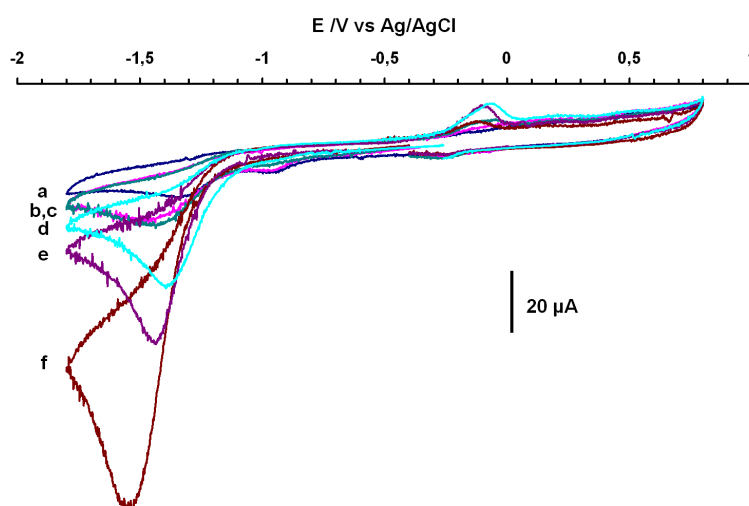


Figure 67 : voltammogrammes cycliques^k de **6**(PF₆) ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 5 éq ; f) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

^k Le bruit électrique observé sur les voltammogrammes de **6**(PF₆) provient du fait que ces expériences ont été effectuées en boîte à gants et impliquent donc une jonction électrique supplémentaire dans la connexion avec le potentiostat.

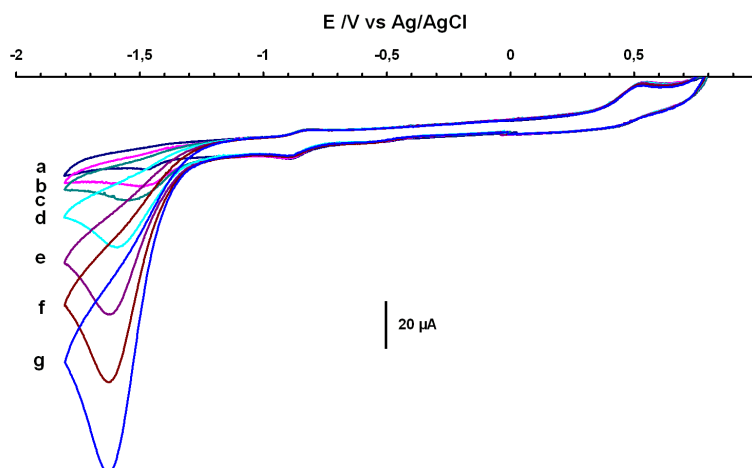


Figure 68 : voltammogrammes cycliques de $7(\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 5 éq ; f) 7 éq ; g) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

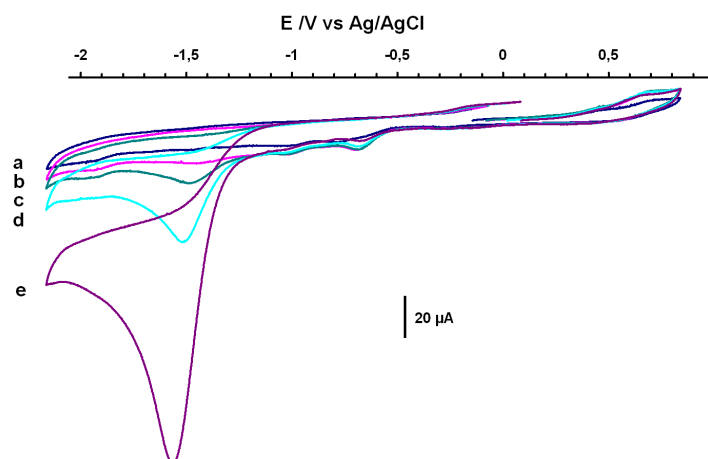


Figure 69 : voltammogrammes cycliques de $8(\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

Les valeurs des potentiels d'électrocatalyse, E_{her} , ainsi que les valeurs correspondantes des surtensions observées pour la production catalytique d'hydrogène sont rassemblées dans le Tableau 8. Les paramètres électrocatalytiques obtenus les précurseurs $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ et $[(\text{Cp})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3](\text{PF}_6)$ sont également indiqués dans ce tableau.

	Potentiel d'électrocatalyse			surtension
	E_{her} (1,5 équiv.)	E_{her} (3 équiv.)	E_{her} (10 équiv.)	
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ 6 (PF_6)	-1,44	-1,40	-1,53	620 mV
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}^*(\text{CO})](\text{PF}_6)$ 7 (PF_6)	-1,54	-1,60	-1,63	820 mV
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}^*(\text{O}_2)](\text{PF}_6)$ 8 (PF_6)	-1,48	-1,52	-1,57	740 mV
$[\text{Ni}(\text{xbsms})]$	-1,45	-1,46	-1,52	680 mV
$[\text{RuCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$	-1,56	-1,41	-1,66	800 mV

Tableau 8 : propriétés électrocatalytiques de production d'hydrogène des complexes 6(PF_6)-8(PF_6), et des précurseurs mononucléaires à base de nickel et ruthénium.

Les potentiels d'électrocatalyse, E_{her} , ont été mesurés par voltammétrie cyclique dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1} . Les surtensions indiquées sont calculées à partir de la valeur de E_{her} en présence de 3 équivalents de Et_3NH^+ et de la valeur tabulée du potentiel standard du couple $\text{Et}_3\text{NH}^+/\text{H}_2$ dans le DMF ($-0,78 \text{ V vs Ag/AgCl}$).

La Figure 70 présente l'évolution du rapport i_c/i_p en fonction du nombre d'équivalents d'acide ajoutés. Le graphe met en évidence une amélioration marquée de la vitesse de catalyse résultant de l'utilisation du ligand Cp^{*-} plus électrodonneur que Cp^- . En effet, la vitesse du catalyseur **7**⁺ ($[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}^*(\text{CO})]^+$) est près de trois fois plus élevée que celle du catalyseur **3**⁺ ($[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}(\text{CO})]^+$). Elle est également supérieure à celle des autres composés incorporant le ligand Cp^- décrit précédemment (Figure 57). De manière surprenante, la vitesse du catalyseur **6**⁺ ($[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})]^+$) semble plus faible que celles des autres membres de la série. Ce résultat pourrait cependant être faussé du fait de son instabilité en solution durant la mesure de la série de voltammogrammes.

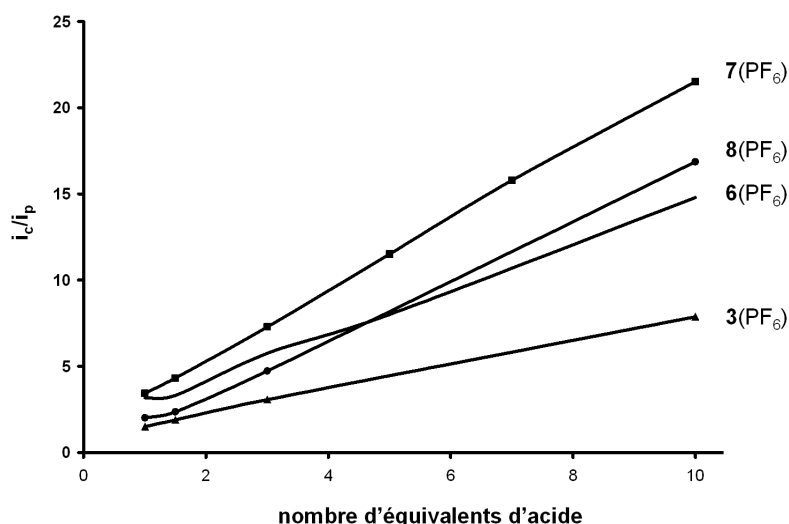


Figure 70 : évolution du rapport i_c/i_p entre l'intensité du courant du pic catalytique i_c et l'intensité du courant d'une vague monoélectronique i_p en fonction du nombre d'équivalents de Et_3NHCl ajoutés pour les complexes $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (3**(PF_6)) et $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}^*(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**7**(PF_6))**

Le ligand Cp^{*-} est plus donneur que le ligand Cp^- qui coordine le ruthénium dans les complexes $\mathbf{2}(\text{PF}_6)$ - $\mathbf{5}(\text{PF}_6)$. De fait, la comparaison des propriétés catalytiques des deux complexes contenant le ligand CO ($\mathbf{3}(\text{PF}_6)$ et $\mathbf{7}(\text{PF}_6)$) met en évidence une légère amélioration de la valeur du potentiel d'électrocatalyse qui passe de $-1,65$ à $-1,60$ V vs Ag/AgCl. La plus faible valeur de surtension est obtenue avec le complexe $\mathbf{6}(\text{PF}_6)$ qui catalyse la réduction de Et_3NH^+ en H_2 à un potentiel légèrement inférieur (40mV) à celui du meilleur catalyseur Ni-Ru décrit précédemment, $\mathbf{2}(\text{PF}_6)$.

3.3.2 Production électrocatalytique d'hydrogène

La production d'hydrogène catalysée par cette famille de complexes a été confirmée par une expérience d'électrolyse à $-1,6$ V vs Ag/AgCl de $7 \mu\text{mol}$ du complexe $\mathbf{6}(\text{PF}_6)$ dans le DMF sur nappe de mercure en présence de $700 \mu\text{mol}$ de Et_3NHCl . Au cours des 5 h d'expérience, $49,7$ C correspondant à l'accomplissement de $36,8$ cycles catalytiques sont consommés (Figure 71). On en déduit que 74% de l'acide a été réduit en hydrogène. Le gaz est dégagé est analysé en continu par CPG : le seul gaz détecté est H_2 .

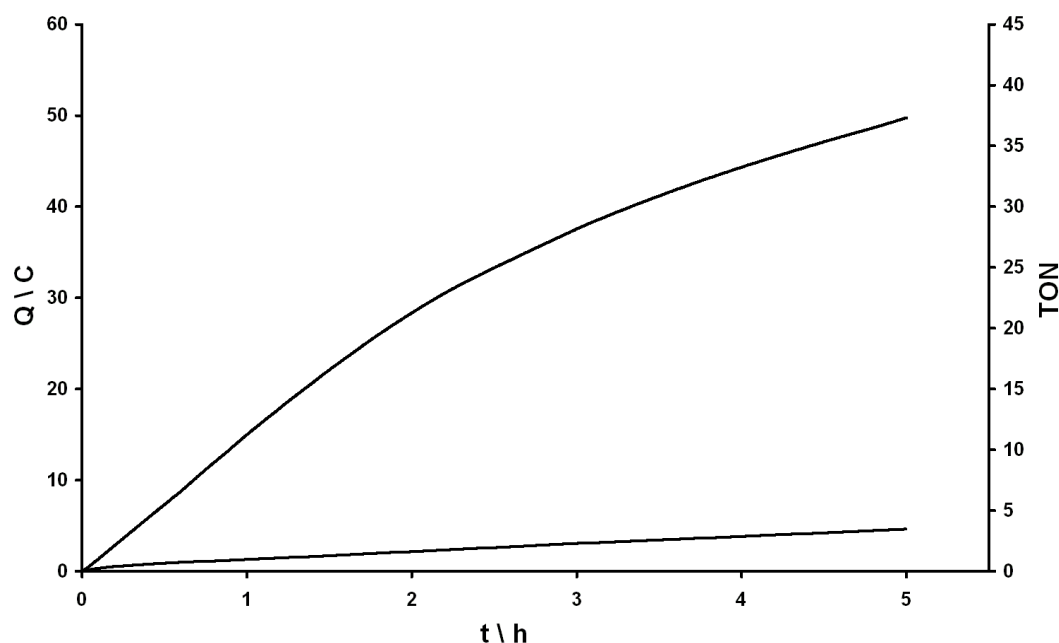


Figure 71 : électrolyse à $-1,60$ V vs Ag/AgCl d'une solution de Et_3NHCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF (7 mL) sur nappe de mercure ($\sim 1,23 \text{ cm}^2$) en l'absence et en présence de $\mathbf{6}(\text{PF}_6)$ (1 mmol.L^{-1}). 1 turnover correspond à $1,351$ C.

Le complexe **6**(PF₆) présente une activité catalytique en solution plus soutenue que le complexe **2**(PF₆). Il effectue jusqu'à 38 cycles catalytiques en 5 heures d'électrolyse, dont 28, contre 13 pour le complexe **2**(PF₆), sur un même laps de temps de 3 h (Tableau 9). La vitesse initiale de catalyse (TOF₀) de **6**(PF₆) est presque deux fois plus élevée que celle observée avec les complexes incorporant le ligand Cp⁻ effectuant le plus grand nombre de cycles : **2**(PF₆) et **3**(PF₆) (Figure 72).

		Electrolyse à potentiel contrôlé		
		TON total (3 h)	TOF (h ⁻¹)	TOF ₀ (h ⁻¹)
[Ni(xbsms)RuCp(dmsu)](PF ₆)	2 (PF ₆)	13	4,3	7
[Ni(xbsms)RuCp(CO)](PF ₆)	3 (PF ₆)	15,8	5,3	6,7
[Ni(xbsms)RuCp [*] (CH ₃ CN)](PF ₆)	6 (PF ₆)	27,8	9,3	11,1
[Ni(xbsms)RuCp [*] (CO)](PF ₆)	7 (PF ₆)	6,6	2,2	2,9
[Ni(xbsms)RuCp [*] (O ₂)](PF ₆)	8 (PF ₆)	19,8	6,6	13,4
[Ni(xbsms)]		5,1	1,7	2,3
[Cp [*] Ru(CH ₃ CN) ₃](PF ₆)		5,1	1,7	1,8

Tableau 9 : propriétés electrocatalytiques de production d'hydrogène des complexes **2(PF₆), **3**(PF₆), **6**(PF₆), **7**(PF₆) et **8**(PF₆), et des précurseurs mononucléaires [Ni(xbsms)] et [Cp^{*}RuCH₃CN]₃(PF₆)**

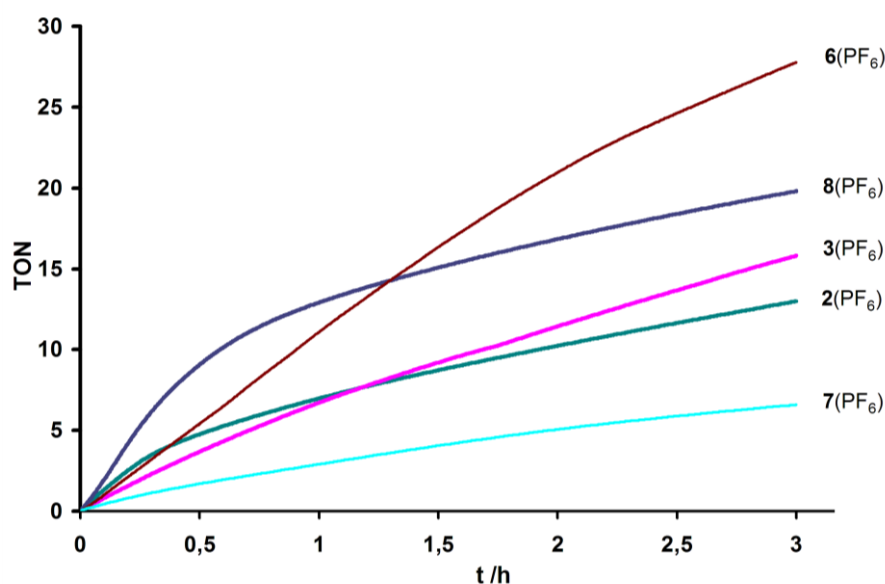


Figure 72 : évolution du nombre de cycles catalytiques en fonction du temps lors d'une électrolyse sur nappe de mercure (~1,23 cm²) pour les complexes **2(PF₆), **8**(PF₆) et le complexe **ou3** à -1,60 V vs Ag/AgCl, dans une solution de n-Bu₄NBF₄ (0,1 mol.L⁻¹) dans le DMF, en présence de 100 équivalents de Et₃NHCl (0,1 mol.L⁻¹)**

3.4 Conclusion

Comme les autres complexes Ni-Ru, **6**(PF₆) présente une activité de production catalytique d'hydrogène supérieure à celle des complexes [Ni(xbsms)] et [Cp*(CH₃CN)₃](PF₆). Cela démontre une fois de plus la « synergie » qui opère entre les deux centres métalliques, et ceci, aussi au niveau de la surtension que de la vitesse de catalyse. De plus, il possède une activité supérieure à celle du meilleur catalyseur Ni-Ru incorporant de la série précédente, **2**(PF₆). On pourra cependant remarquer que le ligand Cp*⁻ n'est pas isostère du ligand Cp⁻. Outre l'influence électronique que le ligand Cp*⁻ exerce, l'encombrement stérique plus important qu'il implique est également susceptible d'influencer la réactivité du catalyseur en solution. L'augmentation du courant catalytique, en particulier, peut être soit dû à la modification électronique effectuée, soit attribué à la protection stérique apportée qui permet l'accomplissement d'un plus grand nombre de cycles catalytiques avant décomposition.

Afin de moduler ces deux paramètres -électronique et stérique- indépendamment, l'utilisation du ligand CpSiMe₃⁻ aussi σ -donneur que Cp*⁻ mais faiblement encombré peut être envisagée. Alternativement, le ligand C₅Me₄CF₃ possède les mêmes propriétés électroniques que le ligand Cp⁻ tout en ayant le même encombrement stérique que Cp*⁻.^{140, 141}

Dans le cas de **7**(PF₆) et **8**(PF₆), la sphère de coordination du ruthénium est initialement saturée. La présence d'une position de coordination vacante permettant la coordination d'un ligand hydrure est cependant nécessaire pour que la catalyse de production d'hydrogène puisse avoir lieu. Le complexe **8**(PF₆), en particulier, est probablement « activé » au début de l'expérience d'électrolyse par une étape de réduction entraînant la décooordination du ligand η_2 -O₂. Le mécanisme de cette activation est inconnu. Dans les conditions de l'électrolyse, c'est-à-dire en présence d'acide, le ligand O₂ coordonné est susceptible de se réduire soit en peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) soit en H₂O. A cet égard, ce complexe peut être considéré comme un modèle de l'état inactif Ni-A (forme oxydée « unready » renfermant un ligand peroxyde) du site actif de l'hydrogénase NiFe (Figure 73), dont l'activation réductrice en présence de protons conduit à une forme active possédant un site de coordination vacant Ni-SIa.

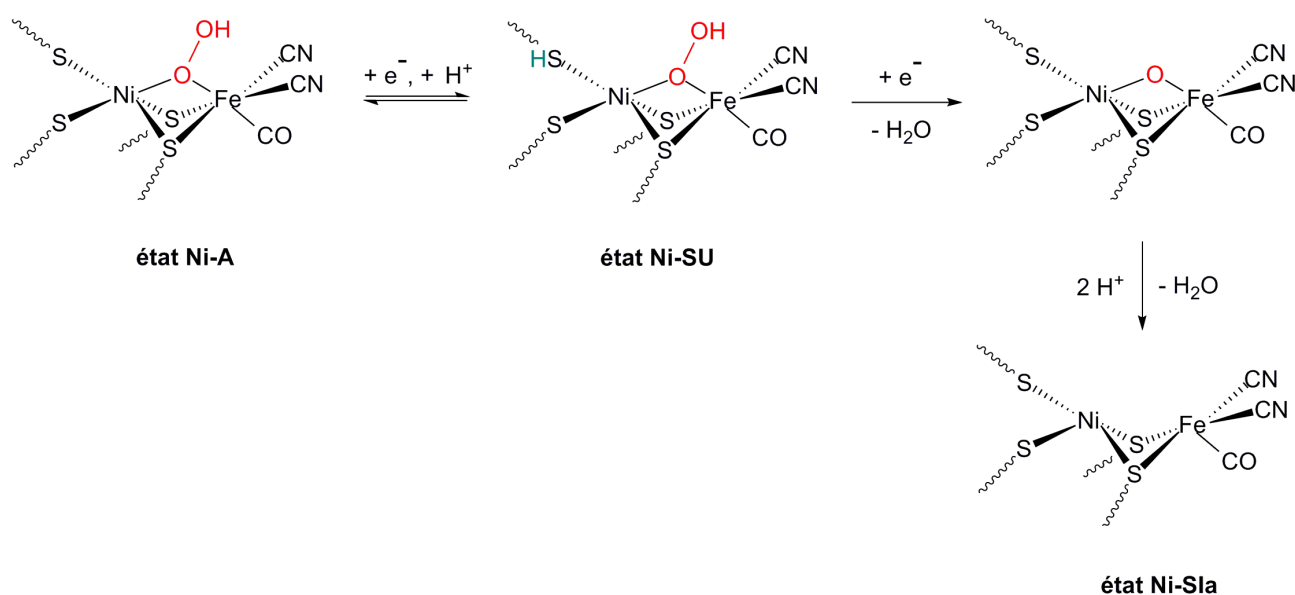


Figure 73 : mécanisme possible d'activation du site actif de l'hydrogénase NiFe à partir de l'état oxydé inactif Ni-A

4 Les complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Ru}(\text{HMB})\}$

Si l'utilisation des ligands Cp^- puis Cp^{*-} dans la sphère de coordination du ruthénium des modèles dinucléaires synthétisés précédemment visait essentiellement à l'amélioration de la valeur du potentiel d'électrocatalyse, E_{her} , l'utilisation du ligand hexaméthylbenzène (C_6Me_6 , HMB) qui fait l'objet de ce paragraphe a pour but de valider l'hypothèse faite dans le paragraphe précédent quant à l'augmentation de la stabilité en solution par protection stérique. De plus, Ogo et coll. sont parvenus à synthétiser un dérivé hydrure pontant entre les deux métaux d'un complexe dinucléaire Ni-Ru¹¹⁴ dont la structure est similaire à celle des composés synthétisés au laboratoire et qui possède ce même ligand HMB coordonné sur l'atome de ruthénium. Ce dérivé est probablement un intermédiaire du cycle catalytique de réduction des protons en hydrogène par un complexe Ni-Ru même si cela n'a pas été démontré expérimentalement. Ce résultat nous a conduits d'une part à synthétiser de nouveaux complexes Ni-Ru incorporant le ligand HMB afin de confronter aux résultats précédents l'influence d'un nouvel environnement du ruthénium sur l'activité catalytique, d'autre part, à tenter de reproduire la synthèse du complexe décrit par Ogo et coll. afin de tester l'activité catalytique -non décrite par ce groupe- de ce dérivé en production d'hydrogène. Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été en partie obtenus par Carlo

Perotto lors de son stage de Master 2 effectué au laboratoire entre les mois de février et août 2008.

4.1 Etude des complexes $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}]^+$ et $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{X}]^{2+}$ ($\text{X}=\text{H}_2\text{O}$, CH_3CN)

Les deux premiers complexes $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}]^+$ ($\mathbf{9}^+$, Figure 74) et $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ ou CH_3CN) ($\mathbf{10}^{2+}$, Figure 76) ont été synthétisés à partir du précurseur à base de nickel $\text{Ni}(\text{xbsms})$, déjà utilisé dans la synthèse des composés incorporant les motifs $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Ru}(\text{Cp})\}$ et $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Ru}(\text{Cp}^*)\}$. Nous pourrions ainsi comparer l'influence du ligand carbocyclique du ruthénium sur les propriétés catalytiques de ces systèmes. La synthèse d'un composé ne comportant pas de ligand chlorure dans la sphère de coordination du ruthénium a été initialement recherchée afin d'augmenter, par simple effet de charge, la solubilité de ce composé sous forme de sel de nitrate ou triflate dans l'eau.

4.1.1 Synthèse et caractérisations du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}]^+$

La réaction stœchiométrique d'un demi-équivalent de $[\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}_2]_2$ dans le dichlorométhane avec le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ entraîne la coupure du dimère de ruthénium par la substitution de deux ligands chlorures par les ligands thiolate du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ (Figure 74). Après évaporation du solvant, le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}](\text{Cl})$ ($\mathbf{9}(\text{Cl})$) est obtenu sous forme d'une poudre rouge. Ce complexe est soluble dans la plupart des solvants organiques. La métathèse du contre-ion effectuée par réaction avec un seul équivalent du sel d'argent adéquat fournit le composé $\mathbf{9}(\text{NO}_3)$ dans lequel l'anion chlorure a été remplacé par un anion nitrate.

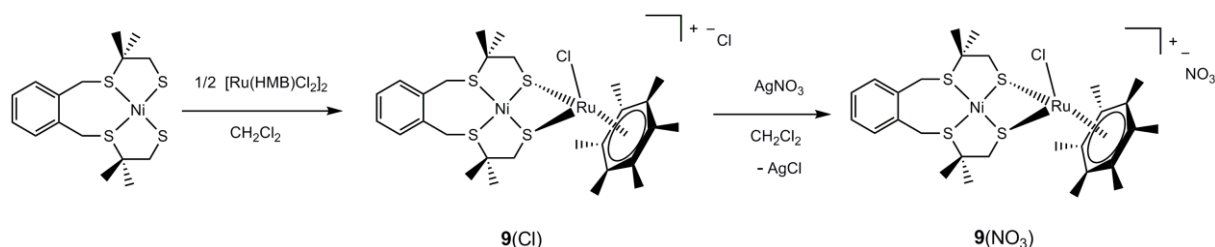


Figure 74 : synthèse des complexes $\mathbf{9}(\text{Cl})$ et $\mathbf{9}(\text{NO}_3)$

Le spectre RMN ^1H du complexe $\mathbf{9}(\text{Cl})$ dans le méthanol- d_4 est bien défini. Les signaux observés mettent en évidence une symétrie C_s de la molécule par rapport au plan $(\text{Ni}-\text{Ru}-\text{Cl})$.

Le complexe en solution possède deux faces hétérotopiques. A l'exception des aromatiques (a), tous les protons du ligand du nickel sont différenciés. Deux singulets sont observés pour les protons des groupements méthyle (e) et quatre doublets correspondent aux deux systèmes AB (axiaux et équatoriaux) des protons benzyliques (b) et méthyléniques (c). Le signal singulet observé vers 2 ppm correspond aux dix-huit protons équivalents du ligand HMB (d). **9**(Cl) et **9**(NO₃) ont des spectres RMN identiques dans le méthanol deutéré. En revanche, dans le dichlorométhane deutéré, le spectre de **9**(Cl) est mal défini et pourrait indiquer que ce composé est stéréochimiquement non-rigide en solution. Celui de **9**(NO₃) dans ce solvant est quant à lui très bien résolu (Figure 75), ce qui révèle des interactions de paire d'ions en solution. Ici encore, la molécule possède deux faces hétérotopiques et tous les protons du ligand du nickel sont différenciés.

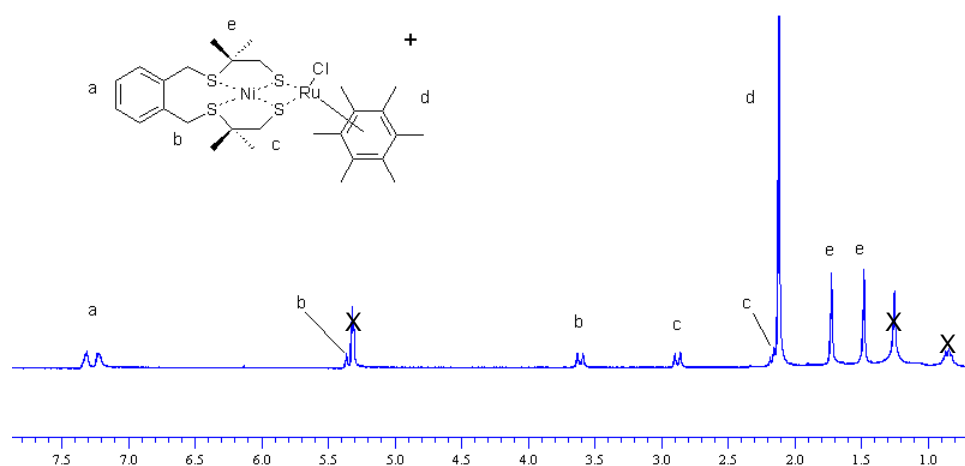


Figure 75 : spectre RMN ¹H de **9**(NO₃) (300 MHz, CD₂Cl₂, T=25°C)

Les complexes **9**(Cl) et **9**(NO₃) ont également été caractérisés en spectrométrie de masse. Le seul produit observé est l'ion complexe **9**⁺ détecté à m/z = 703 (100%).

4.1.2 Synthèse et caractérisations du complexe [Ni(xbsms)Ru(HMB)X]²⁺ (X=H₂O, CH₃CN)

Deux voies de synthèse différentes ont été explorées pour la synthèse d'un dérivé ne possédant pas de ligand chlorure. Une première stratégie (voie 1) consiste à synthétiser *in situ*, en solvant organique, le précurseur mononucléaire ruthénium tris-aquo ou tris-acétonitrile à partir du dimère [Ru(HMB)Cl₂]₂, en ajoutant le ligand CH₃CN ou H₂O dans le milieu réactionnel. Un équivalent de complexe [Ni(xbsms)] par ruthénium est ensuite ajouté pour conduire au complexe dinucléaire désiré. Dans la voie alternative (voie 2), le complexe de

ruthénium tris-aquo ou tris-acétonitrile est préalablement synthétisé dans l'eau. Après évaporation à sec, il est mis en réaction dans le dichlorométhane avec le complexe [Ni(xbsms)].

La première voie de synthèse est représentée Figure 76. La réaction d'un équivalent du dimère [Ru(HMB)Cl₂]₂ dans le dichlorométhane avec quatre équivalents de triflate d'argent en présence d'acétonitrile (respectivement d'eau) conduit à la précipitation d'AgCl et à la formation du complexe [(HMB)Ru(NCCH₃)₃](OTf)₂ (où OTf⁻ = CF₃-SO₃⁻) (respectivement [(HMB)Ru(OH₂)₃](OTf)₂). Un équivalent du complexe [Ni(xbsms)] par ruthénium est ensuite ajouté dans le milieu réactionnel pour conduire, après filtration et évaporation du solvant, au complexe dinucléaire [Ni(xbsms)Ru(HMB)X](OTf)₂ (**10**(OTf)₂) obtenu sous la forme d'une poudre rouge foncé. Nous n'avons pas pu obtenir une détermination précise de la nature du ligand X coordonné au ruthénium. En tout état de cause, la nature de ce ligand est sans effet sur les déplacements chimiques en RMN ¹H.

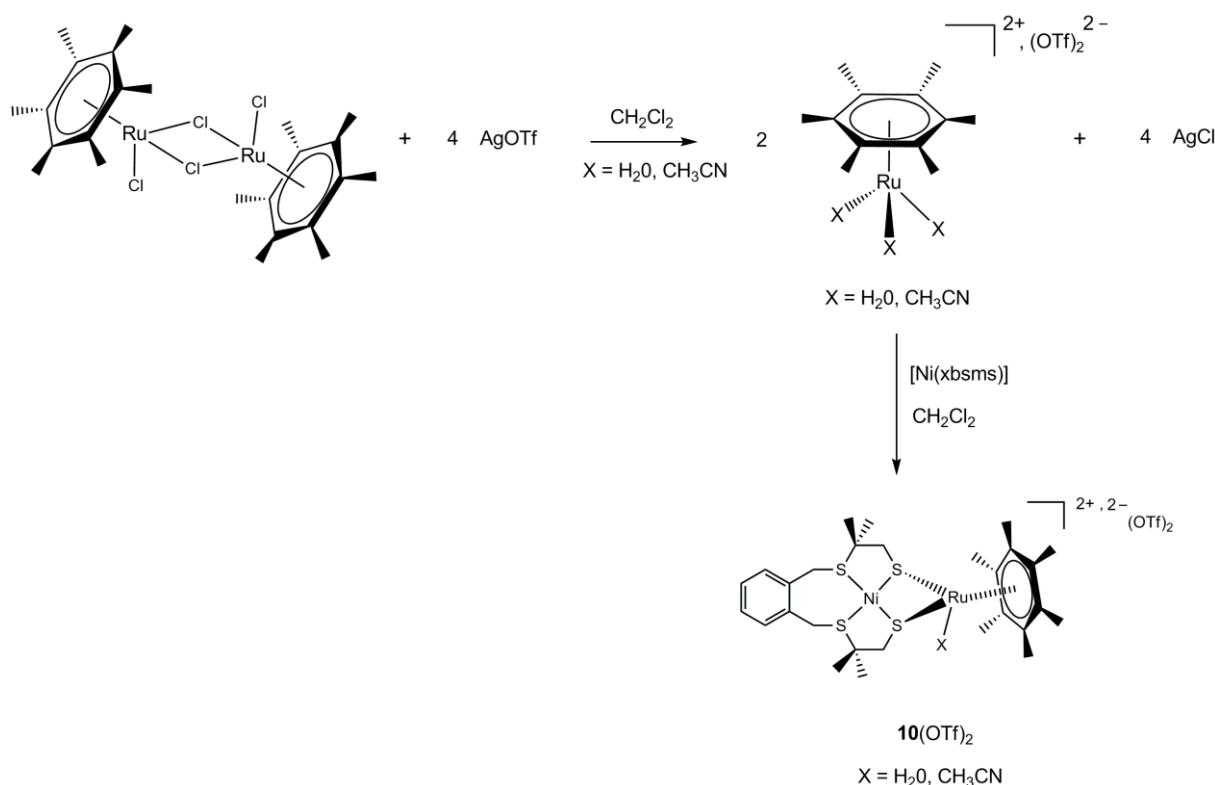


Figure 76 : synthèses du précurseur [(HMB)RuX₃](OTf)₂ (X = H₂O, CH₃CN) et du complexe **10(OTf)₂ (voie 1)**

Le spectre RMN ¹H du complexe [Ni(xbsms)Ru(HMB)X](OTf)₂ est très bien défini dans le méthanol-*d*₄. Les signaux observés mettent en évidence une symétrie C_s de la molécule par rapport au plan (Ni-Ru-X). A l'exception des protons du groupement benzyle, tous les

protons du ligand du nickel sont différenciés. Deux singulets sont observés pour les protons des groupements méthyle et quatre doublets correspondent aux deux systèmes AB (axiaux et équatoriaux) des protons benzyliques et méthyléniques. Le signal singulet observé vers 2,2 ppm correspond aux dix-huit protons équivalents du ligand HMB.

Le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{X}](\text{OTf})_2$ a également été caractérisé en spectrométrie de masse. Deux pics sont observés : l'un à $m/z = 815$ (75%) correspondant à l'ion complexe $\{[10]-\text{X}\}(\text{OTf})^+$ et l'autre à $m/z = 703$ (100%) correspondant à un produit non souhaité possédant un ligand chlorure $\{[10]-\text{X}+\text{Cl}\}^+$. Ce résultat met en évidence l'abstraction non quantitative des ligands chlorures du dimère $[\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}_2]_2$ lors de la synthèse du complexe $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{X}_3)_3](\text{OTf})_2$ effectuée par cette première voie. Ceci nous a incité à tester une voie de synthèse alternative.

La seconde voie de synthèse est donnée Figure 77. Dans une première étape, le complexe $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2$ est synthétisé dans l'eau *via* l'abstraction des ligands chlorures du dimère $[\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}_2]_2$ par quatre équivalents de nitrate d'argent.¹⁴² Dans la deuxième étape, ce complexe tris-aquo est mis en réaction dans le dichlorométhane avec le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ pour conduire au complexe dinucléaire $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$.

Ici encore, l'abstraction des ligands chlorure du précurseur n'est pas quantitative. En effet, sur le spectre RMN ^1H du brut réactionnel (spectre rouge, Figure 78), deux jeux de signaux sont observés mettant en évidence la présence d'un produit secondaire. Par comparaison avec le spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}](\text{NO}_3)$ ($\mathbf{9}(\text{NO}_3)$, spectre vert, Figure 78), le second produit est identifié comme le complexe possédant le ligand chlorure. Le complexe $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$ a cependant pu être purifié par une extraction à l'eau et sa pureté confirmée par RMN ^1H (spectre bleu, Figure 78).

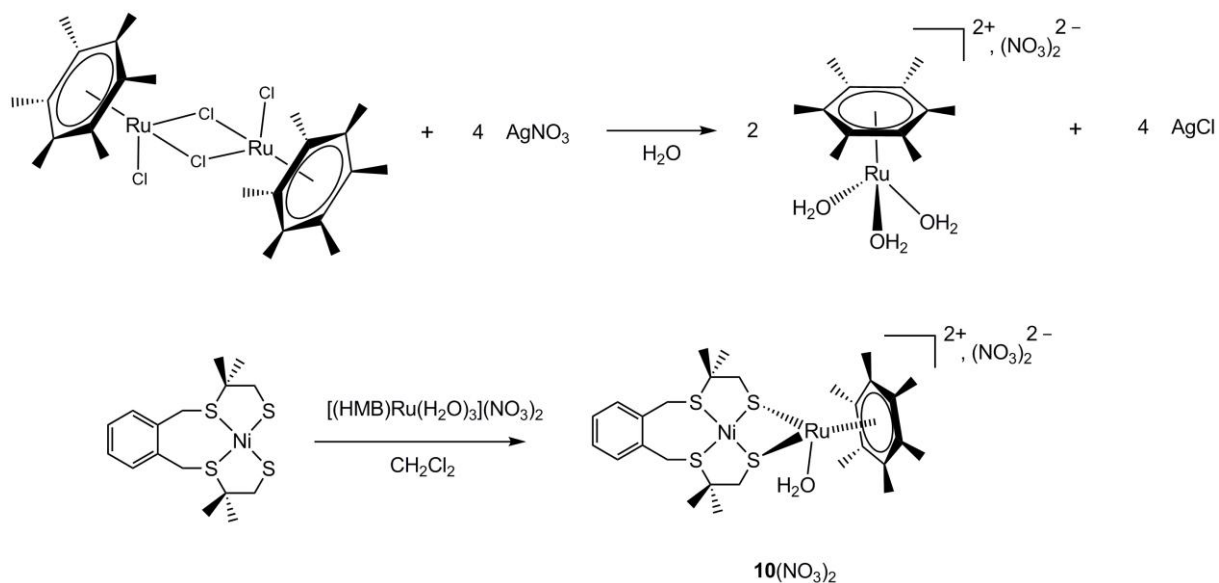


Figure 77 : synthèse du complexe $10(\text{NO}_3)_2$ à partir du précurseur $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2$

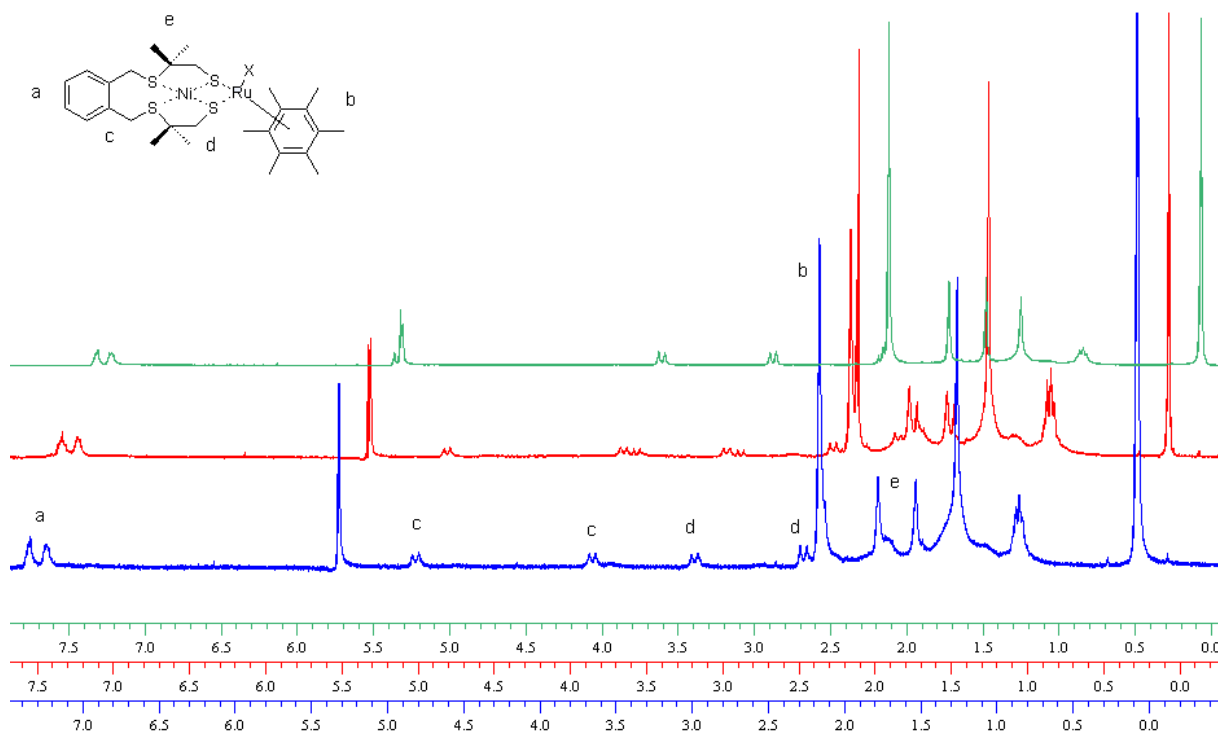


Figure 78 : spectres RMN ^1H du complexe $10(\text{NO}_3)_2$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , $T=25^\circ\text{C}$) avant (rouge) et après (bleu) extraction à l'eau et du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}](\text{NO}_3)$ ($9(\text{NO}_3)$) (vert)

Le complexe $10(\text{NO}_3)_2$ a été caractérisé en spectrométrie de masse. Le produit majoritaire est l'ion $\{[10]-\text{H}_2\text{O}\}(\text{NO}_3)^+$ détecté à $m/z = 728$ (100%). Cependant, le produit non souhaité possédant le ligand chlorure sur le ruthénium $\{[10]-\text{H}_2\text{O}+\text{Cl}\}^+$ est également détecté mais en

plus faible quantité à $m/z = 703$ (30%) même lorsque le spectre RMN ^1H de l'échantillon considéré ne présente qu'un seul jeu de signaux. Nous pouvons alors supposer que l'espèce possédant le ligand chlorure est générée dans la source produisant l'électrospray par réaction avec le solvant dichlorométhane utilisé.

4.1.3 Caractérisation structurale

Plusieurs conditions de cristallisation du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}]^+$ ($\mathbf{9}^+$) ont été testées (solvant, température, métathèse du contre-anion à l'aide de sels d'argent) mais se sont avérées infructueuses.

Cependant, des monocristaux ont été obtenus par diffusion de diéthyléther dans une solution du complexe $\mathbf{10}(\text{OTf})_2$ obtenu par la voie 1 dans le dichlorométhane. La structure obtenue (Figure 79) met en évidence la coordination d'une molécule d'acétonitrile introduite dans le milieu lors de la synthèse sur le ruthénium. Cette détermination cristallographique valide en partie la formule $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$) proposée pour le dication $\mathbf{10}^{2+}$.

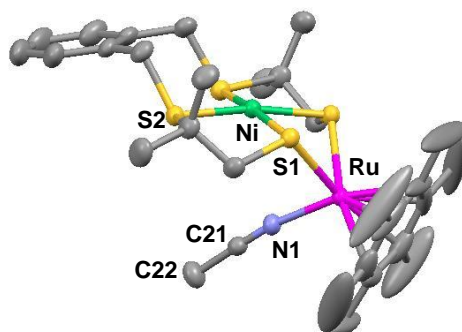


Figure 79 : structure cristallographique de l'ion complexe $\mathbf{10}^{2+}$

La comparaison des signaux des protons du ligand du nickel sur les des spectres RMN ^1H des complexes $\mathbf{9}(\text{Cl})$, $\mathbf{9}(\text{NO}_3)$, $\mathbf{10}(\text{OTf})_2$ et $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$ enregistrés dans le même solvant (CD_2Cl_2) nous a permis de répartir ces composés en deux classes structurales distinctes. En particulier, le doublet le plus déblindé attribué aux protons benzyliques (axiaux ou équatoriaux) se situe à un déplacement chimique supérieur à 5 ppm pour les complexes $\mathbf{9}(\text{Cl})$ et $\mathbf{9}(\text{NO}_3)$, alors que celui des complexes $\mathbf{10}(\text{OTf})_2$ et $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$ est à un déplacement chimique inférieur à 5 ppm.

La structure par diffraction des rayons X obtenue pour le complexe $\mathbf{10}(\text{OTf})_2$ appartient à la classe structurale III (Figure 45 page 73) et possède une conformation *trans* : le ruthénium et le cycle aromatique du ligand xbsms^{2-} sont situés de part et d'autre du plan NiS_4 . Les signaux

RMN du complexe $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$ étant observés aux mêmes déplacements chimiques que ceux de $\mathbf{10}(\text{OTf})_2$, l'environnement électronique et donc chimique des protons du ligand du nickel est similaire dans ces deux composés. Nous supposons alors que le complexe $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$ adopte la même conformation *trans* et appartient à la même classe structurale.

Les complexes $\mathbf{9}(\text{Cl})$ et $\mathbf{9}(\text{NO}_3)$ en revanche, sont supposés adopter une autre conformation en solution, d'après les déplacements chimiques de leurs signaux RMN. Nous supposons qu'il s'agit d'une conformation *cis* dans laquelle le ligand chlorure est du même côté que le cycle aromatique par rapport au plan NiS_4 et pointe au dessus du nickel. Deux éléments confortent cette hypothèse : (i) cette conformation est la plus courante lorsque les ligands monodentates sur le ruthénium sont de faible taille et elle a en particulier déjà été observée à l'état solide pour le complexe de structure voisine $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ (ii) des calculs de chimie théorique¹ ont été effectués sur les différentes conformations envisageables pour $\mathbf{9}^+$. Trois structures possibles correspondant aux trois classes structurales décrites Figure 45 (page 73) ont été construites à partir de celles obtenues à l'état solide pour les complexes $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}]^+$ et $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})(\text{NCCH}_3)](\text{OTf})_2$. L'optimisation de ces trois constructions met en évidence une plus grande stabilité du complexe adoptant la conformation *cis* de la classe I par rapport aux structures de classe III ($-5,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette structure calculée étant métastable) et de classe II ($-69,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

En conclusion de cette étude, les complexes $\mathbf{9}(\text{Cl})$ et $\mathbf{9}(\text{NO}_3)$ appartiennent tous les deux à la classe structurale I. Les complexes $\mathbf{10}(\text{OTf})_2$ et $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$ appartiennent quant à eux à la classe III (Figure 80).

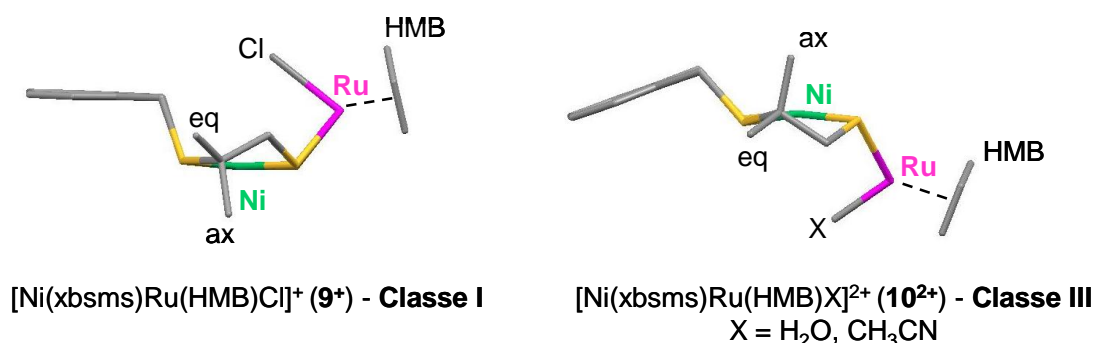


Figure 80 : structures proposées pour les ions complexes $\mathbf{9}^+$ et $\mathbf{10}^{2+}$ (de par la symétrie C_s des molécules, seule la moitié des atomes est représentée)

¹ Calculs effectués au niveau DFT (B3LYP / LAV3P*) à l'aide du programme Jaguar quantum chemistry (version 5.2) dans le cadre de l'étude qui sera détaillée au Chapitre 3.

L'étude de l'influence de l'arrangement structural de ces composés sur leur réactivité en catalyse de production d'hydrogène sera abordée au Chapitre 3.

4.1.4 Propriétés électrocatalytiques

4.1.4.1 Caractérisation électrochimique

Les voltammogrammes cycliques des complexes dinucléaires **9**(Cl) et **10**(NO₃)₂ ont été enregistrés sur électrode de carbone vitreux dans le DMF en présence de l'électrolyte support n-Bu₄NBF₄ (Figure 81 et Figure 82).

Le voltammogramme cyclique du complexe **9**(Cl) présente une vague anodique quasi-réversible ($\Delta E_p = 160$ mV) à 0,59 V vs Ag/AgCl. En réduction, une première vague irréversible est observée à -0,96 V vs Ag/AgCl. Elle est attribuée à la réduction du Ru(II) entraînant la décoordination du ligand chlorure (ce point sera confirmé dans le Chapitre 3). La vague anodique correspondante est observée sur le balayage retour à -0,31 V vs Ag/AgCl. Un second processus de réduction irréversible est observé à -1,16 V vs Ag/AgCl. L'électrolyse complète d'une quantité connue du complexe à -1,30 V vs Ag/AgCl a mis en évidence le caractère mono-électronique de chacune des deux vagues cathodiques successives observées.

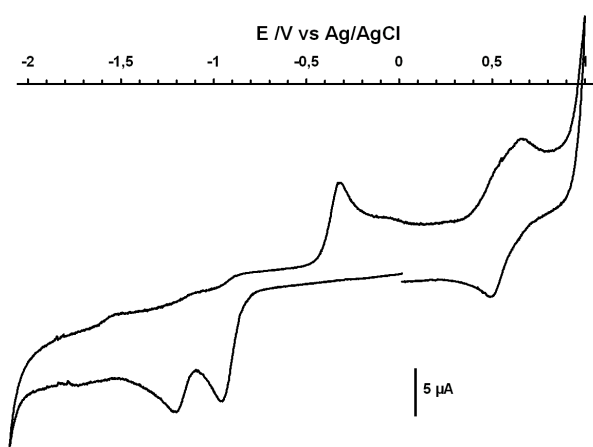


Figure 81 : voltammogramme cyclique du complexe **9(Cl) (1,0 mmol.L⁻¹) enregistré dans une solution de n-Bu₄NBF₄ dans le DMF (0,1 mmol.L⁻¹) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s⁻¹**

Le voltammogramme cyclique du complexe **10**(NO₃)₂ présente une première vague cathodique irréversible à -0,40 V vs Ag/AgCl. Elle est attribuée à une réduction du centre Ru(II). En accord avec la charge plus élevée de ce complexe dicationique, cette réduction s'effectue à un potentiel plus positif que dans le cas du complexe **9**(Cl) monocationique. La forme aplatie de cette vague fait penser à un processus de type CE qui implique une première étape, lente, de nature chimique, par exemple la dissociation d'une paire d'ions (**10**(NO₃)⁺)

$\rightleftharpoons \mathbf{10}^{2+} + \text{NO}_3^-$), suivie de l'étape de transfert électronique. Il est cependant nécessaire de mener plus de mesures électrochimiques pour valider cette attribution. La vague anodique correspondante est observée sur le balayage retour à $-0,26 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Une seconde vague irréversible est observée $-0,95 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Cette vague se situe au même potentiel que la première vague cathodique observée sur le voltammogramme de $\mathbf{9}(\text{Cl})$. Cependant, son intensité est trop forte pour correspondre à un produit contaminant. On peut alors attribuer cette vague à la réduction d'une paire d'ions non dissociée globalement monocationique $\{\mathbf{10}(\text{NO}_3)\}^+$, qui se réduirait donc à un potentiel proche de celui de $\mathbf{9}^+$. Un second processus de réduction irréversible, situé cette fois de manière très cohérente au même potentiel que dans $\mathbf{9}^+$ (qui a alors éliminé son ligand chlorure) et attribué à la réduction du Ni(II) en Ni(I) est observé à $-1,16 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Enfin, deux vagues anodiques aplaties sont observées à $0,19$ et $0,52 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

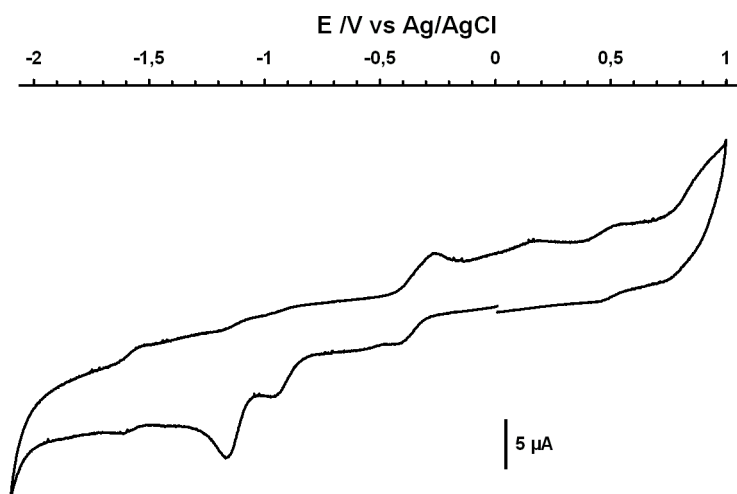


Figure 82 : voltammogramme cyclique du complexe $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) enregistré dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

4.1.4.2 Production électrocatalytique d'hydrogène

En présence de quantités croissantes de triéthylammonium sous forme d'un sel de chlorure (dans le cas du complexe $\mathbf{9}(\text{Cl})$) ou de tétrafluoroborate (dans le cas du complexe sans ligand chlorure $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$), une vague électrocatalytique se développe sur les voltammogrammes cycliques (Figure 83 et Figure 84). Les potentiels d'électrocatalyse pour les complexes $\mathbf{9}(\text{Cl})$ et $\mathbf{10}(\text{NO}_3)_2$ sont de $-1,59 \text{ V}$ et $-1,58 \text{ V vs Ag/AgCl}$ respectivement (les surtensions correspondantes et celles des autres composés Ni-Ru(HMB) synthétisés seront données à la

fin de chapitre, Tableau 10 page 119). L'ajout d'acide ne modifie pas les autres vagues caractéristiques des complexes décrites au paragraphe précédent : il n'y a donc pas protonation des complexes. En revanche, un nouveau processus, peut-être de nature catalytique, apparaît en oxydation à 0,95 V vs Ag/AgCl.

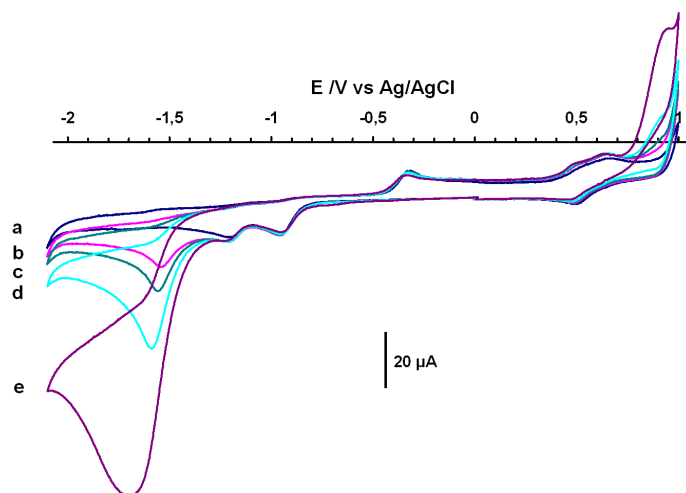


Figure 83 : voltammogrammes cycliques de 9(Cl) ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

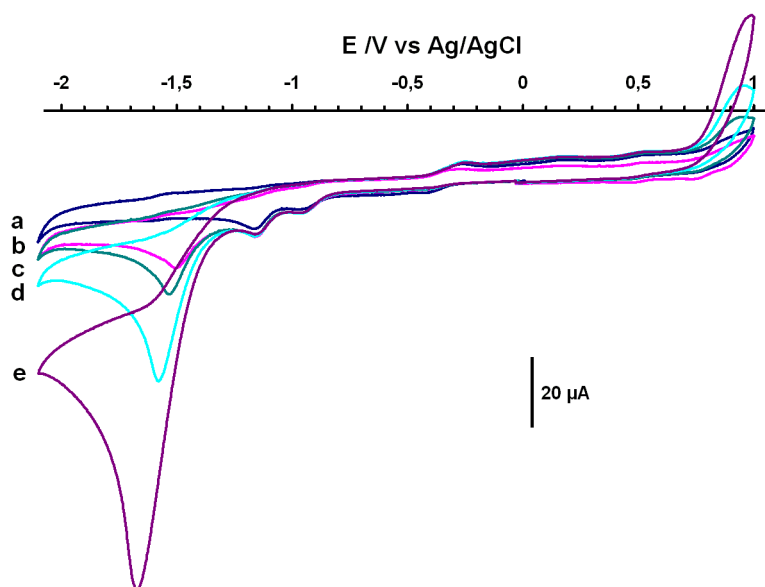


Figure 84 : voltammogrammes cycliques de $10(\text{NO}_3)_2$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHBF_4 (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

Pour confirmer que la vague électrocatalytique observée en voltammétrie cyclique correspond bien à la production d'hydrogène et afin d'évaluer la stabilité du catalyseur en solution, nous

avons effectué une expérience d'électrolyse à potentiel contrôlé couplée à la mesure du volume de gaz produit.

L'électrolyse à $-1,6$ V vs Ag/AgCl de $14 \mu\text{mol}$ du complexe **9**(Cl) dans le DMF sur nappe de mercure en présence de $700 \mu\text{mol}$ de Et_3NHCl montre que $45,4$ C sont consommés en 4 h (Figure 85). Du gaz est prélevé au-dessus de la solution et analysé en chromatographie en phase gazeuse : le seul gaz détecté est H_2 . Au bout de 3 h 50 d'électrolyse, un volume de $5,3$ mL d'hydrogène est dégagé. Au cours de cette expérience, $16,8$ cycles catalytiques ont été effectués. On en déduit que 67% de l'acide a été consommé avec un rendement faradique de 97% .

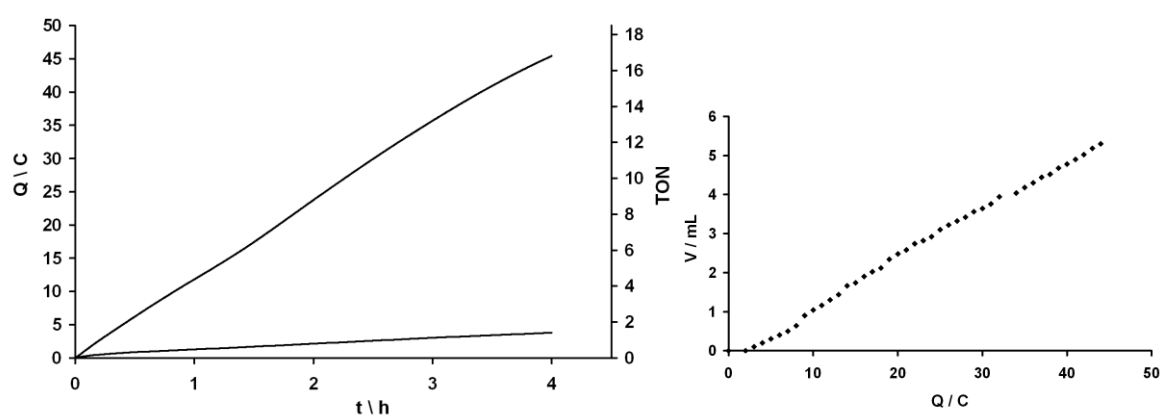


Figure 85 : électrolyse à $-1,60$ V vs Ag/AgCl d'une solution de Et_3NHCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF (7 mL) sur nappe de mercure ($\sim 1,23 \text{ cm}^2$) en l'absence et en présence de **9**(Cl) (2 mmol.L^{-1}). 1 turnover correspond à $2,7$ C. Le volume d'hydrogène produit en fonction de la charge est représenté sur le graphe de droite.

L'électrolyse à $-1,6$ V vs Ag/AgCl de $5 \mu\text{mol}$ du complexe **10**(OTf) $_2$ dans le DMF sur nappe de mercure en présence de $500 \mu\text{mol}$ de Et_3NHCl montre que $30,6$ C sont consommés en 4 h (Figure 86). Au cours de cette expérience, 63% de l'acide a été consommé, soit $31,7$ cycles catalytiques effectués. Là encore, le seul gaz détecté est H_2 .

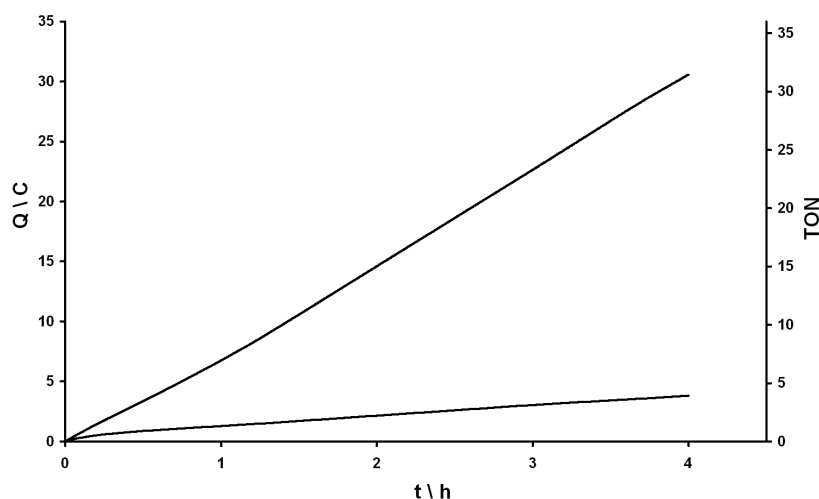


Figure 86 : électrolyse à $-1,60$ V vs Ag/AgCl d'une solution de Et_3NHCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et $\text{n-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF (5 mL) sur nappe de mercure ($\sim 1,23 \text{ cm}^2$) en l'absence et en présence de $10(\text{OTf})_2$ (1 mmol.L^{-1}). 1 turnover correspond à $0,965 \text{ C}$.

4.2 Etude des complexes $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ et $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}](\text{Cl})$

Le complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($\mathbf{11}^{2+}$), déjà décrit par Ogo et coll., et le complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}]^+$ ($\mathbf{12}^+$), qui pourra être comparé au complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}]^+$ présenté au paragraphe précédent, ont été synthétisés afin de tester leurs activités en catalyse de réduction de protons et d'examiner l'influence des propriétés électroniques du motif à base de nickel sur l'activité catalytique de ces complexes.

4.2.1 Synthèse et caractérisations spectroscopiques du complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$

La synthèse du complexe $\mathbf{11}(\text{NO}_3)_2$ décrite par Ogo et coll. s'effectue en deux étapes. La première consiste en la réaction dans l'eau du précurseur $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)$ avec le complexe $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)$ (où $\text{N}_2\text{S}_2 = \text{N,N}'\text{-diméthyl-N,N}'\text{-bis(2-mercaptoéthyl)-1,3-propanediamine}$) pour former le complexe dinucléaire hydrosoluble $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$. La métathèse du contre-ion est ensuite effectuée à l'aide d'une colonne échangeuse d'ions (QAE-Sephadex A-25 chargée avec des ions NO_3^-).

Lorsque nous reproduisons cette synthèse, le complexe se dégrade lors de son passage sur la colonne échangeuse d'ions. Nous avons donc choisi de synthétiser directement le précurseur avec le contre-ion nitrate $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2$ que nous avons fait réagir, dans une seconde étape, avec le complexe $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)$ (Figure 87). Après évaporation du solvant, le complexe $\mathbf{11}(\text{NO}_3)_2$ est obtenu sous forme d'une poudre rouge foncé.

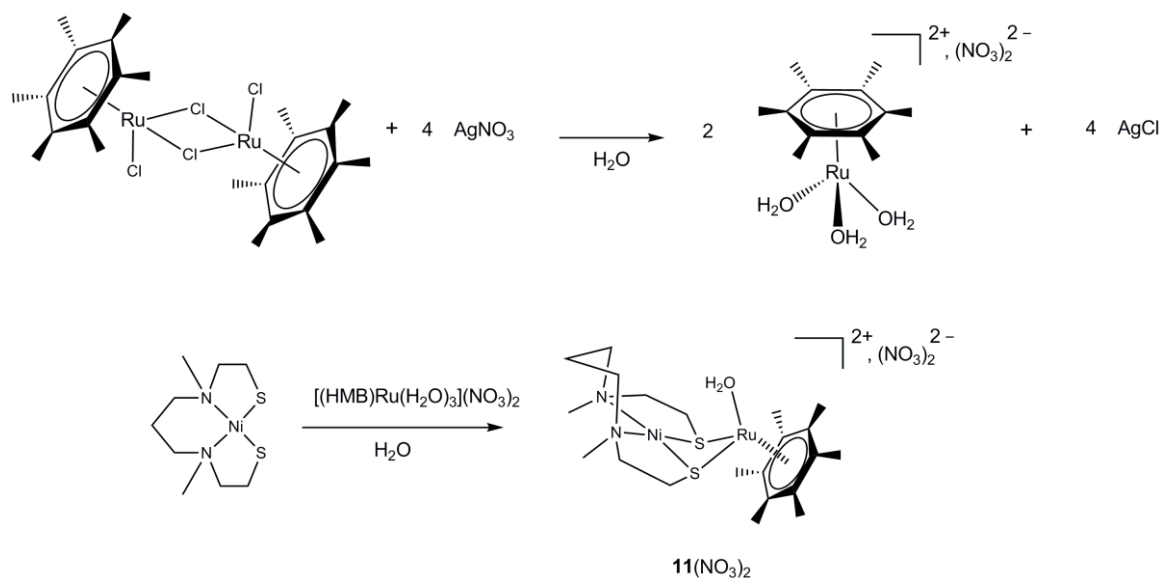


Figure 87 : synthèse du complexe $\mathbf{11}(\text{NO}_3)_2$ à partir du précurseur $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2$

Sur le spectre RMN ^1H du complexe dans D_2O , nous retrouvons les signaux décrits par Ogo et coll. : deux singulets bien définis attribués respectivement aux dix-huit protons équivalents du ligand HMB et aux six protons des groupements méthyle ainsi qu'une série de multiplets s'étalant entre 1,4 et 3,2 ppm correspondant aux quatorze protons méthyléniques. Cependant, nous observons toujours un troisième singulet à 1,9 ppm que nous supposons être le signal correspondant aux dix-huit protons équivalents du ligand HMB dans le complexe possédant un ligand chlorure $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}]^+$. Ce produit secondaire peut provenir de l'abstraction non totale des ligands chlorures dans le précurseur de départ ou d'une pollution des solvants utilisés.

Cette contamination est également mise en évidence sur le spectrogramme de masse du complexe. En effet, outre le composé majoritaire, $\{[\mathbf{11}]-\text{H}_2\text{O}\}^{2+}$, détecté à $m/z = 271$ (100%), plusieurs autres pics, parmi lesquels le complexe avec un ligand chlorure, sont observés : le composé monochargé $\{[\mathbf{11}]-\text{H}_2\text{O}\}^+$, probablement réduit dans la source, est détecté à $m/z = 542$ (8%), et les ions $\{[\mathbf{11}]-\text{H}\}^+$, $\{[\mathbf{11}]-\text{H}_2\text{O}+\text{Cl}\}^+$ et $\{[\mathbf{11}]-\text{H}_2\text{O}\}(\text{NO}_3)^+$ à $m/z = 559$ (12%), 577 (5%) et 604 (2%) respectivement.

4.2.2 Synthèse et caractérisations spectroscopiques du complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}](\text{Cl})$

Le complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}](\text{Cl})$ (**12(Cl)**) a été synthétisé avec deux principaux objectifs : le premier est de confirmer la nature du produit secondaire formé lors la synthèse de **11**(NO₃)₂. Le second objectif est d'obtenir d'éventuelles relations structure-fonction : la comparaison du complexe **12(Cl)** avec les composés **9(Cl)** et **11**(NO₃)₂ permettra en effet de sonder les influences sur l'activité catalytique du ligand du nickel et du ligand chlorure du ruthénium respectivement.

La synthèse de **12(Cl)** est identique à celle de **9(Cl)**. La réaction stœchiométrique d'un demi-équivalent de $[\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}_2]_2$ dans le dichlorométhane avec le complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ entraîne la rupture du dimère de ruthénium par la substitution de deux ligands chlorures par les ligands thiolate du complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ (Figure 88). Après évaporation du solvant, le complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}](\text{Cl})$ (**12(Cl)**) est obtenu sous forme d'une poudre rouge. Le complexe a été caractérisé en spectrométrie de masse avec un seul produit détecté à $m/z = 577$ (**12**⁺).

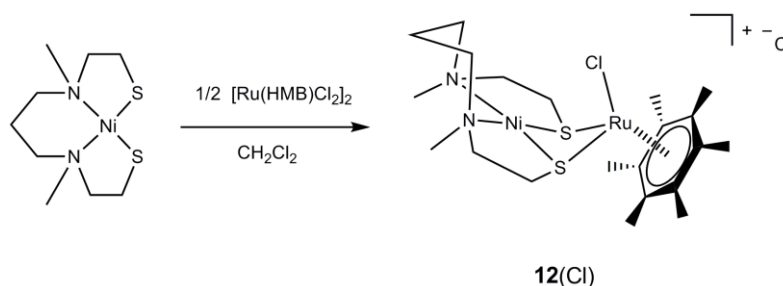


Figure 88 : synthèse du complexe 12(Cl)

Le spectre RMN ¹H de **12(Cl)** dans D₂O est similaire à celui de **11**(NO₃)₂. Les deux singulets correspondants aux dix-huit protons équivalents du ligand HMB (b) et aux six protons des groupements méthyle (a) sont bien définis. Une série de multiplets s'étalant entre 1,5 et 3,6 ppm correspondant aux quatorze protons méthyléniques (c) est également observée. La superposition de ce spectre avec celui du produit **11**(NO₃)₂ confirme la nature du produit secondaire obtenu dans la synthèse de **11**(NO₃)₂. Par ailleurs, le singulet correspondant aux protons du ligand HMB est plus déblindé dans le complexe **11**²⁺ (spectre vert) que dans le complexe **12**⁺ (spectre bleu). Le ligand chlorure π- et σ-donneur augmente la densité électronique sur le ruthénium. Cette densité électronique est en partie transférée au ligand

HMB par rétronation électronique. Ceci a pour effet de blinder les protons des substituants méthyle dont le signal apparaît à un plus faible déplacement chimique.

Le spectre RMN ^1H de **12**(Cl) a également été enregistré dans le méthanol- d_4 . La comparaison de ce spectre avec celui de **9**(Cl) enregistré dans le même solvant traduit le meilleur caractère donneur du métallo-ligand $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)$ par rapport au métallo-ligand $\text{Ni}(\text{xbsms})$. En effet, le singulet correspondant aux protons du ligand HMB est plus déblindé dans le cas du complexe possédant le ligand $\text{Ni}(\text{xbsms})$.

4.2.3 Propriétés électrocatalytiques

4.2.3.1 Caractérisation électrochimique

Les voltammogrammes cycliques des complexes dinucléaires **11**(NO_3) $_2$ et **12**(Cl) ont été enregistrés sur électrode de carbone vitreux dans le DMF en présence de l'électrolyte support $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (Figure 89 et Figure 90).

Le voltammogramme cyclique du complexe **11**(NO_3) $_2$ présente des analogies avec celui du complexe **10**(NO_3) $_2$ possédant le ligand xbsms^{2-} . En réduction, une première vague irréversible est observée à $-0,48$ V vs Ag/AgCl. Elle est attribuée à la réduction du centre Ru(II) en Ru(I). Comme pour **10**(NO_3) $_2$, la forme aplatie de cette vague fait penser à un processus de type CE qui impliquerait la dissociation lente d'une paire d'ions $\{\mathbf{11}(\text{NO}_3)\}^+$, suivie de l'étape de transfert électronique. Ici aussi, il est nécessaire de mener plus de mesures électrochimiques pour valider cette attribution. La vague anodique correspondante est observée sur le balayage retour à $-0,40$ V vs Ag/AgCl. Un « épaulement » irréversible observé $-1,18$ V vs Ag/AgCl pourrait correspondre à la réduction du centre Ru(II) dans la paire d'ions non dissociée. Un second processus de réduction quasi-réversible ($\Delta E_p = 70$ mV), attribué à la réduction du centre Ni(II) en Ni(I) est observé à $-1,28$ V vs Ag/AgCl. Enfin, deux systèmes quasi-réversibles aplatis non attribués sont observés à $0,43$ V ($\Delta E_p = 90$ mV) et $0,74$ V ($\Delta E_p = 60$ mV) vs Ag/AgCl.

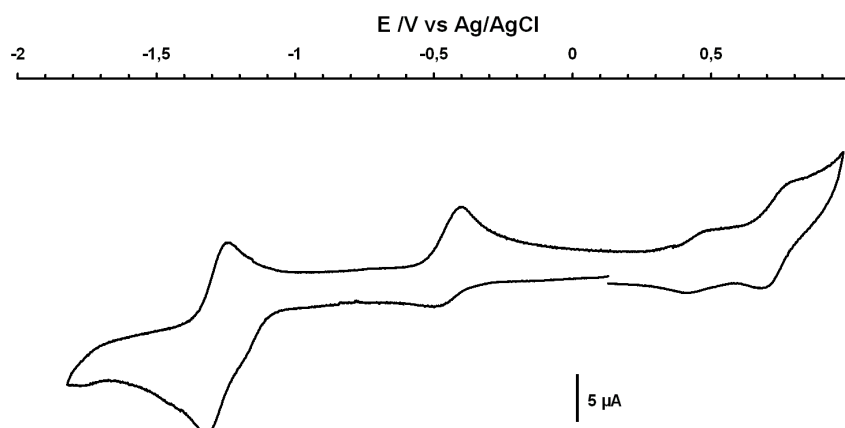


Figure 89 : voltammogramme cyclique du complexe $11(\text{NO}_3)_2$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) enregistré dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

Le voltammogramme du complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}](\text{Cl})$ ($12(\text{Cl})$) ressemble à celui du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}](\text{Cl})$ ($9(\text{Cl})$). Il présente une vague anodique quasi-réversible ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) à $0,57 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. En réduction, une première vague irréversible est observée à $-1,17 \text{ V}$ vs Ag/AgCl correspondant à la réduction du centre Ru(II) entraînant la décoordination du ligand chlorure. Le pic anodique correspondant est observé sur le balayage retour à $-0,49 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Un second processus rédox quasi-réversible impliquant le couple $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ ($\Delta E_p = 100 \text{ mV}$) est observé à $-1,29 \text{ V}$ vs Ag/AgCl.

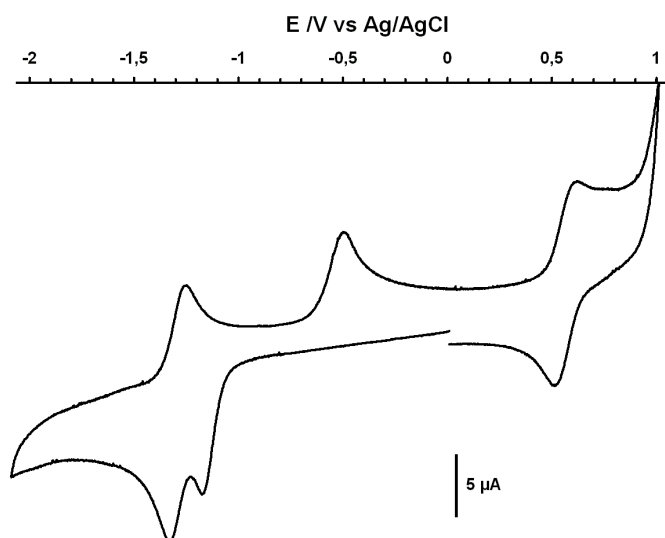


Figure 90 : voltammogramme cyclique du complexe $12(\text{Cl})$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) enregistré dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

4.2.3.2 Activité électrocatalytique de production d'hydrogène

L'ajout de quantités croissantes de triéthylammonium sous forme d'un sel de chlorure (dans le cas du complexe **12**(Cl) (Figure 91) ou de tétrafluoroborate (dans le cas du complexe sans ligand chlorure **11**(NO₃)₂), à des solutions électrolytiques des composés précédents dans le DMF, entraîne l'apparition d'une nouvelle vague électrocatalytique. Les complexes **11**(NO₃)₂ et **12**(Cl) catalysent la réduction du triéthylammonium en hydrogène à -1,57 V et -1,63 V vs Ag/AgCl respectivement, après deux étapes de réduction mono-électronique. Une légère modification des vagues en oxydation est observée avec l'ajout de quantités croissantes d'acide. L'intensité du pic anodique à -0,49 V vs Ag/AgCl diminue progressivement et une nouvelle vague aplatie apparaît à 0,23 V vs Ag/AgCl ainsi qu'un processus probablement catalytique à 0,95 V vs Ag/AgCl.

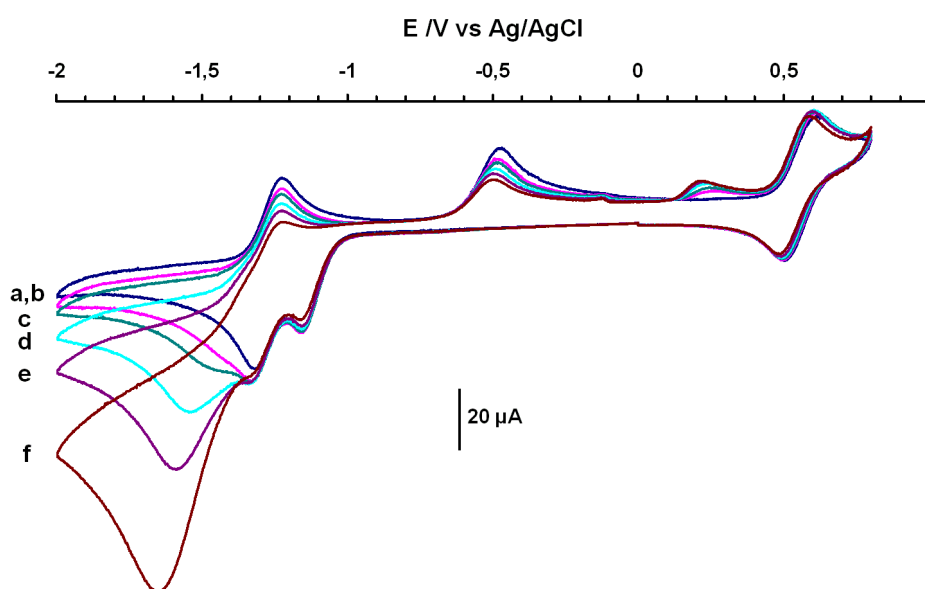


Figure 91 : voltammogrammes cycliques de **12**(Cl) (1,0 mmol.L⁻¹) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et₃NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 5 éq ; f) 10 éq) enregistrés dans une solution de n-Bu₄NBF₄ dans le DMF (0,1 mmol.L⁻¹) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s⁻¹

4.3 Comparaison des propriétés électrocatalytiques des systèmes incorporant le motif {Ni(μ -SR)₂Ru(HMB)}

Les propriétés électrocatalytiques évaluées pour les différents complexes synthétisés incorporant le ligand HMB sont rassemblées dans le Tableau 10. Ces données vont permettre d'évaluer l'influence de la coordination d'un ligand monodentate chlorure sur le ruthénium

d'une part, celle des propriétés électroniques du ligand à base de nickel d'autre part, sur la catalyse effectuée par ces composés.

		Potentiel d'électrocatalyse				surtension
		E_p^c (Ru ^{II} /Ru ^I)	E_{her} (1,5 équiv.)	E_{her} (3 équiv.)	E_{her} (10 équiv.)	
[Ni(N ₂ S ₂)Ru(HMB)Cl]Cl	12 (Cl)	-1,17	-	-1,54	-1,64	760 mV
[Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl]Cl	9 (Cl)	-0,96	-1,56	-1,59	-1,69	810 mV
[Ni(N ₂ S ₂)Ru(HMB)H ₂ O](NO ₃) ₂	11 (NO ₃) ₂	-0,48	-1,47	-1,57	-1,73	790 mV
[Ni(xbsms)Ru(HMB)X](NO ₃) ₂	10 (NO ₃) ₂	-0,40	-1,53	-1,58	-1,67	800 mV
[Ni(xbsms)Ru(<i>p</i> -cym)Cl](Cl)	ou3	-0,82	-1,57	-1,65	-1,66	870 mV
[Ni(xbsms)]		-	-1,45	-1,46	-1,52	680 mV
[Ni(N ₂ S ₂)]		-	-1,55	-1,60	-1,70	820 mV

Tableau 10 : propriétés électrocatalytiques de production d'hydrogène des complexes incorporant le ligand HMB, des précurseurs mononucléaires à base de nickel et du complexe **ou3** précédemment décrit. Les potentiels d'électrocatalyse, E_{her} , ont été mesurés par voltammétrie cyclique dans une solution de n-Bu₄NBF₄ dans le DMF (0,1 mmol.L⁻¹) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s⁻¹. Les surtensions indiquées sont calculées à partir de la valeur de E_{her} mesurée en présence de 3 équivalents de Et₃NH⁺ et de la valeur tabulée du potentiel standard du couple Et₃NH⁺/H₂ dans le DMF (-0,78 V vs Ag/AgCl).

La valeur du potentiel de réduction du Ru(II), noté E_p^c (Ru^{II}/Ru^I), dans les complexes constitue une sonde la richesse électronique de l'atome de ruthénium dans chacun de ces composés. Ces valeurs, données Tableau 10, mettent en évidence le plus grand pouvoir électrodonneur du métallo-ligand Ni(N₂S₂) par rapport au métallo-ligand Ni(xbsms). En effet, les valeurs de E_p^c (Ru^{II}/Ru^I) sont plus négatives dans le cas des complexes **11**²⁺ et **12**⁺ comparées à celles des complexes **10**²⁺ et **9**⁺ respectivement.

Par ailleurs, la comparaison de la valeur de ce potentiel pour les deux complexes [Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl](Cl) (E_p^c (Ru^{II}/Ru^I) = -0,96 vs Ag/AgCl) et [Ni(xbsms)Ru(*p*-cym)Cl](Cl) (-0,82 vs Ag/AgCl) confirme le caractère plus donneur du ligand HMB par rapport au ligand *p*-cymène.

La comparaison des potentiels d'électrocatalyse de production d'hydrogène laisse apparaître que les quatre catalyseurs incorporant le motif {Ni(μ-SR)₂Ru(HMB)} **9**⁺, **12**⁺, **11**²⁺ et **10**²⁺ présentent tous des valeurs de surtension pour la production d'hydrogène voisines, de l'ordre de 800 mV.

On constate donc qu'il n'existe pas de corrélation directe entre la présence du ligand chlorure et la valeur de la surtension observée. En effet, pour les deux complexes possédant le ligand Ni(N₂S₂), la présence du ligand chlorure diminue le potentiel et donc augmente la surtension de 790 mV pour le complexe **11**(NO₃)₂ à 850 mV pour le complexe **12**(Cl). En revanche, la

différence de surtension observée entre les deux complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\text{xbsms})\}$, **10**(NO₃)₂ et **9**(Cl), n'est que de 10 mV.

Il n'y a pas non plus d'effet évident du pouvoir électrodonneur du ligand coordonnant le nickel sur le potentiel d'électrocatalyse. En particulier, aucune corrélation n'est observée entre la valeur de la surtension et la richesse électronique des centres métalliques mis en évidence plus haut.

Ces différents ligands n'ont pas non plus d'influence nette sur la vitesse de catalyse des composés. La Figure 92 donne l'évolution du rapport i_c/i_p entre l'intensité du courant du pic catalytique i_c et l'intensité du courant d'une vague monoélectronique i_p en fonction du nombre d'équivalents de Et₃NHCl ajoutés pour les quatre complexes **9**(Cl), **10**(NO₃)₂, **11**(NO₃)₂ et **12**(Cl).

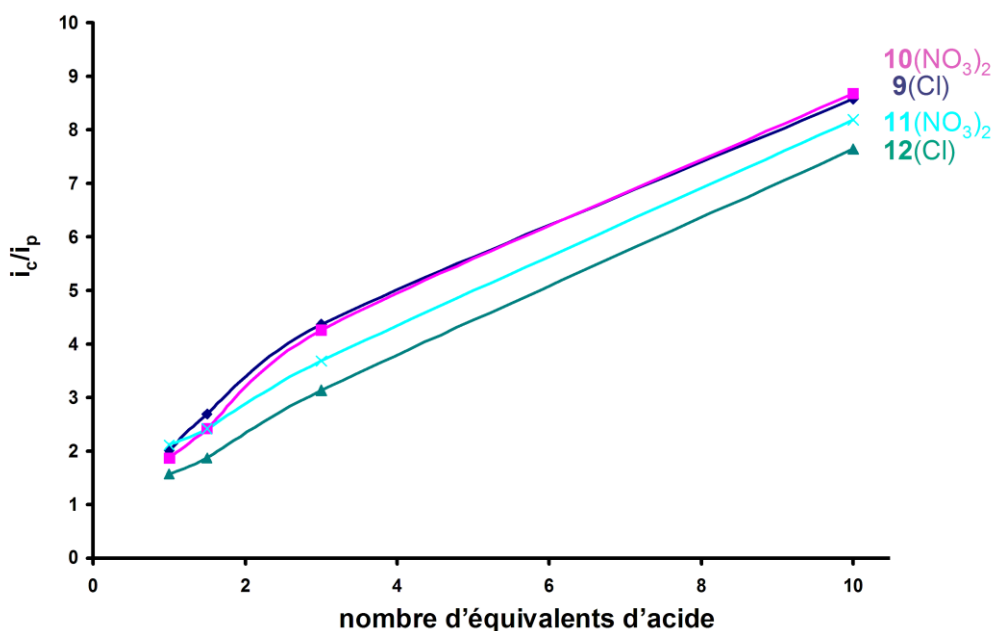


Figure 92 : évolution du rapport i_c/i_p entre l'intensité du courant du pic catalytique i_c et l'intensité du courant d'une vague monoélectronique i_p en fonction du nombre d'équivalents de Et₃NHCl ajoutés pour les complexes incorporant le ligand HMB

Si les complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\text{xbsms})\}$ sont légèrement plus efficaces que ceux possédant le motif $\{\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\}$, les vitesses de catalyse des quatre complexes sont globalement voisines. Elles sont du même ordre de grandeur que celles des deux composés les plus efficaces de la famille de complexes incorporant le ligand Cp⁻, **2** et **3**(PF₆).

5 Bilan et discussion des propriétés catalytiques des différents complexes Ni-Ru décrits

Au cours de ce travail de thèse, la synthèse et la caractérisation de onze complexes Ni-Ru originaux ont été réalisées, avec pour principal objectif d'optimiser leurs performances catalytiques, en termes de surtension et de stabilité en solution. Les propriétés électrocatalytiques des principaux composés dinucléaires Ni-Ru synthétisés à partir du précurseur commun [Ni(xbsms)] sont rassemblées dans le Tableau 11.

Le choix du ligand Cp^- pour la première famille de composés synthétisés s'est avéré pertinent pour diminuer la valeur de la surtension. En effet, la substitution des ligands *p*-cymène ou carbonyles présents dans les catalyseurs **ou1** et **ou3** par le ligand Cp^- a permis d'améliorer la valeur du potentiel d'électrocatalyse. En particulier, la surtension est passée de 870 mV pour le complexe **ou3** à 660mV dans le cas du complexe **2**(PF₆). En revanche, ce catalyseur s'est révélé moins stable en solution que le complexe **ou3** qui possède un ligand de type arène. 30% de son activité est perdue après la première heure d'électrolyse (Figure 93), attestant de la dégradation de l'espèce active.

L'utilisation du ligand Cp^{*-} plus électrodonneur et plus encombré que le ligand Cp^- dans la deuxième famille de composés a permis de pallier ce problème tout en améliorant la vitesse de catalyse. Ainsi, le complexe **6**(PF₆) possède une activité catalytique en solution plus soutenue que le complexe **2**(PF₆). Il effectue près de 28 cycles catalytiques contre 13 pour le complexe **2**(PF₆) sur les 3 h d'électrolyse (Figure 93). Il effectue le même nombre de cycles catalytiques que le complexe possédant un ligand arène **ou3** et la surtension observée pour la catalyse reste nettement inférieure à celle de ce complexe. De plus, le complexe **8**(PF₆) possède une vitesse initiale d'électrolyse (TOF₀) deux fois plus élevée que tous les autres composés Ni-Ru.

La troisième famille de catalyseurs incorporant le ligand HMB confirme la propriété de stabilisation apportée par les ligands arènes. En effet, comme le composé **ou3**, le complexe **10**(OTf)₂ effectue un grand nombre de cycles catalytiques et maintient son activité initiale tout au long de l'expérience d'électrolyse (Figure 93). De plus, la surtension nécessaire à la production électrocatalytique d'hydrogène par ces composés est améliorée par rapport au dérivé *p*-cymène, **ou3**, grâce aux effets inductifs donneurs des six substituants méthyles du cycle aromatique, enrichissant le métal en densité électronique.

		Electrolyse à potentiel contrôlé			
		surtension	TON total (3 h)	TOF (h ⁻¹)	TOF ₀ (h ⁻¹)
[Ni(xbsms)RuCp(dmsO)](PF ₆)	2 (PF ₆)	660 mV	13	4,3	7
[Ni(xbsms)RuCp(CO)](PF ₆)	3 (PF ₆)	870 mV	15,8	5,3	6,7
[Ni(xbsms)RuCp [*] (CH ₃ CN)](PF ₆)	6 (PF ₆)	620 mV	27,8	9,3	11,1
[Ni(xbsms)RuCp [*] (O ₂)](PF ₆)	8 (PF ₆)	740 mV	19,8	6,6	13,4
[Ni(xbsms)RuCp [*] (CO)](PF ₆)	7 (PF ₆)	820 mV	6,6	2,2	2,9
[Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl]Cl	9 (Cl)	810 mV	13,2	4,4	4,4
[Ni(xbsms)Ru(HMB)X](OTf) ₂	10 (OTf) ₂	800 mV	23,5	7,8	7
[Ni(xbsms)Ru(<i>p</i> -cym)Cl](Cl)	ou3	870 mV	19,6	6,5	5,5
[Ni(xbsms)Ru(CO) ₂ Cl ₂]	ou1	880 mV	8,9	3	3,6
[Ni(xbsms)]		680 mV	5,1	1,7	2,3

Tableau 11 : propriétés électrocatalytiques de production d'hydrogène des complexes Ni-Ru et de leur précurseur commun [Ni(xbsms)].

Les nombres (TON) et fréquences (TOF) de cycles catalytiques sont déterminés par des expériences d'électrolyse à -1.60 V vs Ag/AgCl de solution de Et₃NHCl (0,1 mol.L⁻¹) et n-Bu₄NBF₄ (0,1 mol.L⁻¹) dans le DMF sur nappe de mercure (1,23 cm²) en présence de catalyseur en concentration millimolaire. Les fréquences initiales de cycles catalytiques (TOF₀) correspondent au nombre de cycles effectués au cours de la première heure d'électrolyse.

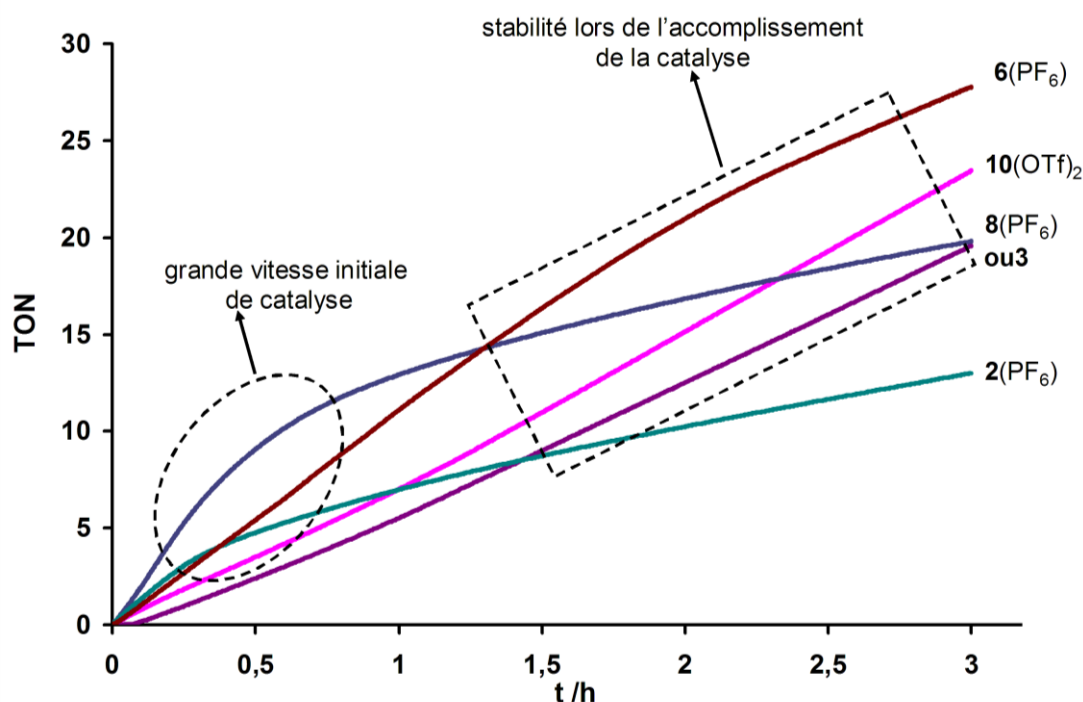


Figure 93 : évolution du nombre de cycles catalytiques en fonction du temps lors d'une électrolyse sur nappe de mercure ($\sim 1,23$ cm²) pour les complexes 2(PF₆), 8(PF₆), 10(OTf)₂ et le complexe ou3 (possédant respectivement les ligands carbocycliques Cp⁻, Cp^{*}, HMB et *p*-cymène dans la sphère de coordination du ruthénium) à $-1,60$ V vs Ag/AgCl, dans une solution de n-Bu₄NBF₄ (0,1 mol.L⁻¹) dans le DMF, en présence de 100 équivalents de Et₃NHCl (0,1 mol.L⁻¹)

En conclusion, les catalyseurs possédant un ligand arène, **ou3** et **10²⁺** maintiennent leur activité catalytique initiale tout au long des expériences d'électrolyse. Les composés renfermant le ligand Cp⁻ et Cp*⁻, **2⁺** et **8⁺** présentent de bonnes activités catalytiques initiales mais se dégradent un peu plus rapidement en solution. Le composé **6⁺** possède à la fois la meilleure surtension et effectue le plus grand nombre de cycles catalytiques sur les 3 h d'électrolyse. Ce catalyseur réunit les deux caractéristiques souhaitées : vitesse initiale élevée et bonne stabilité en solution.

6 Conclusion

Tous les complexes de type $\{\text{Ni}(\text{L}^1)(\mu\text{-SR}_2)\text{RuL}^2\text{X}\}$ (où $\text{L}^1 = \text{N}_2\text{S}_2$ ou xbsms^{2-} , $\text{L}^2 = \text{Cp}^-$, Cp^{*-} , HMB, X est un ligand monodentate) synthétisés constituent des modèles fonctionnels des hydrogénases NiFe : ils présentent tous une activité catalytique de réduction de protons en hydrogène. La démarche bio-inspirée à l'origine de l'élaboration de ces composés est donc validée. Les différentes familles de complexes Ni-Ru présentées ont permis d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres sur l'activité catalytique de production d'hydrogène tels que l'influence du motif à base de nickel et de la sphère de coordination du ruthénium. Les surtensions observées pour la production d'hydrogène par ces catalyseurs restent élevées. Cependant, l'utilisation des ligands électrodonneurs anioniques Cp⁻ et Cp*⁻ a permis, pour le composé possédant le ligand dmso en particulier, d'améliorer la valeur du potentiel électrocatalytique de production d'hydrogène, E_{her} . En enrichissant électroniquement le ruthénium, la surtension a pu être diminuée de 200 mV environ. Les ligands encombrés et donneurs Cp*⁻ et HMB ont par ailleurs permis d'améliorer la stabilité en solution des catalyseurs, alors capables d'effectuer un plus grand nombre de cycles catalytiques.

Afin d'appréhender les corrélations entre des propriétés électrocatalytiques des catalyseurs Ni-Ru telles que la surtension avec la structure géométrique et électronique des intermédiaires catalytiques, une étude mécanistique a été effectuée et est présentée au chapitre suivant.

CHAPITRE 3

Etude mécanistique du cycle catalytique d'électroproduction d'hydrogène par les complexes Ni-Ru

Au cours du chapitre précédent, nous avons mis en évidence les propriétés catalytiques des complexes bio-inspirés Ni-Ru. Nous avons également montré qu'il était possible de moduler leur activité par des modifications structurales. Afin d'aller encore plus loin dans l'optimisation de ces catalyseurs, une étude mécanistique permettant d'appréhender la nature des intermédiaires catalytiques peut fournir de précieux renseignements. Dans ce cadre, des simulations numériques des voltammogrammes expérimentaux ainsi qu'une étude théorique au niveau DFT ont été menées pour plusieurs des composés Ni-Ru décrits aux chapitres précédents.

1 Introduction

De manière générale, la catalyse de réduction de protons en hydrogène effectuée par des complexes métalliques implique des étapes successives de protonation et de réduction (Figure 94) et met en jeu la formation d'intermédiaires de type hydrure M–H formés par protonation d'un complexe M^+ . Deux mécanismes sont envisageables pour l'étape de production d'hydrogène à partir de ces intermédiaires :

- un mécanisme bimoléculaire au cours duquel deux intermédiaires métal-hydrure réagissent ensemble selon une élimination réductrice d'hydrogène *via* la rupture homolytique des deux liaisons M–H.
- un mécanisme ne faisant intervenir qu'un seul dérivé métal-hydrure dont la protonation conduit à la rupture hétérolytique de la liaison M–H et la formation d'hydrogène.

Les caractéristiques électroniques des intermédiaires intervenant dans le cycle catalytique peuvent favoriser l'une ou l'autre des deux voies et justifier l'ordre des étapes successives de protonation (réaction chimique C) et de réduction (réaction électrochimique E) intervenant dans le cycle catalytique. Ainsi, dans certains cas, l'hydrure formé peut nécessiter une étape

de réduction supplémentaire pour conduire à un intermédiaire activé capable de libérer H_2 par l'un ou l'autre des mécanismes décrits ci-dessus.

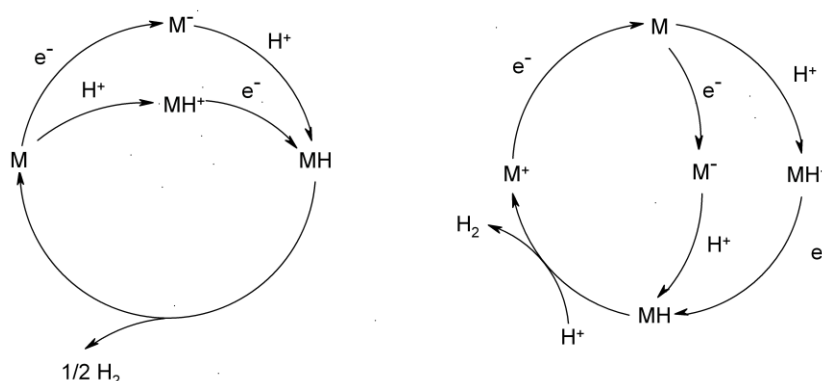


Figure 94 : voies homolytique (gauche) et hétérolytique (droite) de production d'hydrogène par des complexes de métaux de transition M. La charge de ce dernier a été choisie de telle sorte que l'hydrure commun aux deux voies soit neutre (MH).

2 Détermination du cycle catalytique du complexe $[Ni(xbsms)RuCp(dmsO)]^+$

Plusieurs essais expérimentaux ont tout d'abord été menés afin de former un dérivé hydrure à partir des complexes incorporant le motif $\{Ni(\mu-RS)_2RuCp\}$ décrits au Chapitre 2. La réaction de $\{1(PF_6)\}_n$ avec des donneurs d'hydrures tels que le formiate de sodium ou $NaBH_4$ dans différentes conditions de solvant et de température n'a pas été concluante. La réaction de ce même composé avec $NaOMe$, susceptible de se coordonner au ruthénium puis de générer un hydrure *via* une réaction de β -élimination, ni celle du complexe $3(PF_6)$ avec KOH , visant à former un ligand hydrure *via* la réaction "du gaz à l'eau" (water-gas shift reaction), ne nous ont permis d'isoler et de caractériser un tel composé. Enfin, la réaction de $2(PF_6)$ avec de l'hydrogène sous pression (3 bars) en présence de la base 2,6-lutidine ($pK_a = 4,46$ dans le DMSO) dans $DMSO-d_6$ n'a pas conduit à l'obtention d'une espèce hydrure.

Ces premiers essais expérimentaux s'étant avérés infructueux, nous avons décidé d'entreprendre une étude théorique de ce mécanisme catalytique, couplant simulation numérique et chimie théorique. En alliant ainsi des simulations numériques des voltammogrammes présentées au paragraphe précédent à une étude théorique, nous adoptons la même stratégie qu'Evans et coll. pour l'étude de la production d' H_2 catalysée par des modèles des hydrogénases FeFe.^{23, 143}

Dans la suite, nous nous intéresserons au complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}(\text{dms})]^+$ (2^+) qui est le catalyseur le plus performant de la série des complexes incorporant le ligand Cp^- et dont nous avons choisi d'étudier plus en détail le mécanisme catalytique.

2.1 Mécanisme proposé

En premier lieu, les caractéristiques (position, intensité, forme, réversibilité) des vagues observées en voltammétrie cyclique pour le complexe $2(\text{PF}_6)$ en condition d'électrocatalyse fournissent de précieuses indications sur le mécanisme de la réaction étudiée.

Sur les voltammogrammes enregistrés (Figure 95), deux processus sont observés en réduction. Une première vague mono-électronique irréversible est observée à $-0,93 \text{ V}$ vs Ag/AgCl . Nous proposons qu'elle corresponde à la réduction du centre Ru^{II} et que son caractère irréversible soit lié à la décoordination du ligand DMSO. Lors de l'ajout de quantités croissantes de l'acide Et_3NH^+ , la vague électrocatalytique se développe à $-1,44 \text{ V}$ vs Ag/AgCl soit à un potentiel plus négatif que celui de la première vague. Nous pouvons tirer deux conclusions de cette observation : (i) le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}(\text{dms})]^+$ est un « pré-catalyseur » et le premier intermédiaire intervenant dans le cycle catalytique est l'espèce réduite $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}]$ produite après la vague à $-0,93 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ; (ii) une nouvelle espèce, réductible vers $-1,44 \text{ V}$ vs Ag/AgCl est formée en solution en présence d'acide. Cette espèce, un dérivé hydrure, provient très probablement de la protonation de $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}]$; la réduction de cet hydrure, à $-1,44 \text{ V}$ vs Ag/AgCl , l'active et lui permet de libérer H_2 , initiant ainsi le cycle catalytique.

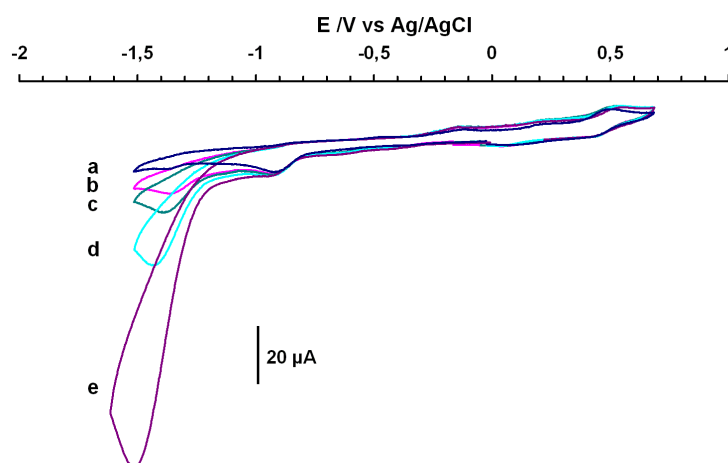


Figure 95 : voltammogrammes cycliques de $2(\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

La Figure 96 représente les différents mécanismes envisageables à partir du premier intermédiaire $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}]$ obtenu après une « activation » de type EC (réduction et élimination du ligand dms) du pré-catalyseur 2^+ . Pour plus de clarté, la notation choisie et qui sera utilisée dans la suite pour les différents intermédiaires du cycle catalytique omet les ligands des atomes de nickel et de ruthénium. Ainsi, $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}]$ est noté $[\text{NiRu}]$. L'analyse faite ci-dessus conduit à proposer un mécanisme de production d'hydrogène de type CECE à partir de $[\text{NiRu}]$ et passant par l'intermédiaire $[\text{NiHRu}]$.

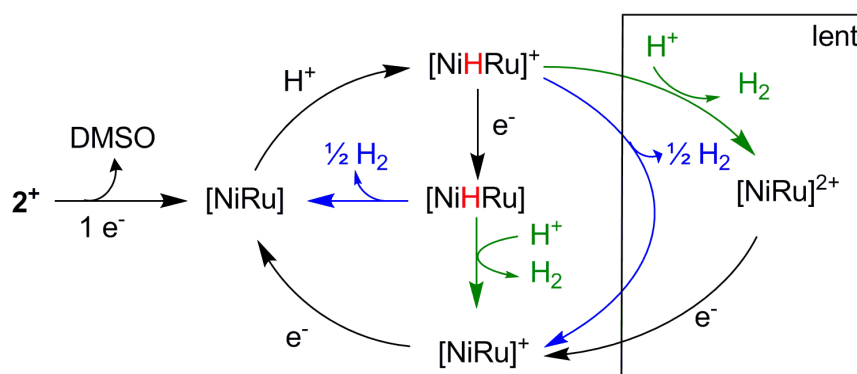


Figure 96 : voies hétérolytiques (vert) et homolytiques (bleu) proposées pour la production d'hydrogène catalysée par $2(\text{PF}_6)$

Par ailleurs, l'observation d'une faible activité catalytique lors d'une expérience d'électrolyse menée à $-1,0$ V vs Ag/AgCl suggère l'existence d'une voie de production d'hydrogène procédant directement de l'intermédiaire $[\text{NiHRu}]^+$, mais très lente et ne conduisant donc pas à la modification des voltammogrammes cycliques. Les deux mécanismes possibles pour cette dernière voie sont indiqués dans l'encadré de la Figure 96.

2.2 Modélisation des voltampérogrammes

Afin de valider la proposition d'un mécanisme catalytique de type CECE après une activation CE du complexe $2(\text{PF}_6)$, les voltammogrammes cycliques expérimentaux de $2(\text{PF}_6)$ (Figure 95 et Figure 98) ont été simulés à l'aide du programme DigiElch (Figure 97 et Figure 99).¹⁴⁴⁻¹⁴⁹ Ce type de modélisation a déjà été mené sur le composé $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (**ou1**) précédemment décrit au laboratoire.⁶ A l'aide d'un unique jeu de paramètres de transfert de charge (E° , α , k_s)^m et de constantes cinétiques (k_f pour la réaction de la gauche vers la droite

^m où α et k_s sont respectivement le coefficient et la constante de vitesse de transfert de charge hétérogène de l'électrode vers une espèce en solution.⁸⁴

et k_b pour la réaction inverse) et thermodynamiques ($K_{eq} = k_f / k_b$), les voltammogrammes cycliques enregistrés expérimentalement en l'absence et en présence de plusieurs équivalents d'acide et aux trois vitesses de balayage 20, 100 et 500 $mV.s^{-1}$ ont été simulés. Les deux voies, homolytique et hétérolytique, de production d'hydrogène à partir de l'intermédiaire $[NiHRu]$ (Figure 96) ont été modélisées. Si ces simulations numériques permettent bien de rendre compte de la position et de la hauteur de la vague catalytique, les allures des voltammogrammes simulés pour les voies homo- et hétérolytique de production d'hydrogène sont similaires. Les paramètres cinétiques utilisés pour les deux voies sont donnés Tableau 12 ; les paramètres thermodynamiques des deux voies sont indiqués dans les Tableau 13 et Tableau 14. La méthodologie suivie et les autres paramètres de modélisation sont donnés dans la partie expérimentale.

Réaction	$E^\circ(V)$	α	$k_s (cm.s^{-1})$
$2^+ + e = [NiRuL]$	-1.20	0.2	0.01
$[NiHRu]^+ + e = [NiHRu]$	-1.40	0.5	0.01
$[NiRu]^+ + e = [NiRu]^*$	-0.40	0.5	0.01

* cette dernière réaction ne vaut que pour le mécanisme hétérolytique

Tableau 12 : paramètres utilisés pour la modélisation des réactions de transferts électroniques dans le cas du mécanisme hétérolytique à partir de $[NiRu]$

Réaction	K_{eq}	k_f	k_b
$[NiRuL] = [NiRu] + L$	10^3	10^8	10^5 *
$[NiRu] + H^+ = [NiHRu]^+$	10^3	5.10^5	5.10^2 *
$[NiHRu] + H^+ = [NiRu]^+ + H_2$	10^3	10^4	10 *

Tableau 13 : paramètres utilisés pour la modélisation des réactions chimiques dans le cas du mécanisme hétérolytique (* indique les valeurs de k_b calculées par le logiciel)

D'après les modélisations effectuées, l'étape cinétiquement déterminante pour le mécanisme hétérolytique est la protonation de l'hydrure conduisant à la libération de l'hydrogène (deuxième étape de protonation) : la constante de vitesse de cette étape est de l'ordre de $10^4 mol^{-1}.L.s^{-1}$. Dans le cas de la voie homolytique, c'est la première et unique étape de protonation conduisant à l'hydrure réactif qui est cinétiquement déterminante avec une constante de vitesse d'environ $10^5 mol^{-1}.L.s^{-1}$.

Réaction	K_{eq}	k_f	k_b
$[NiRuL] = [NiRu] + L$	10^3	10^8	10^5 *
$[NiRu] + H^+ = [NiHRu]^+$	10^3	10^5	10^2 *
$2 [NiHRu] = 2 [NiRu] + H_2$	10^3	5.10^5	5.10^2 *

Tableau 14 : paramètres utilisés pour la modélisation des réactions chimiques dans le cas du mécanisme homolytique (* indique les valeurs de k_b calculées par le logiciel)

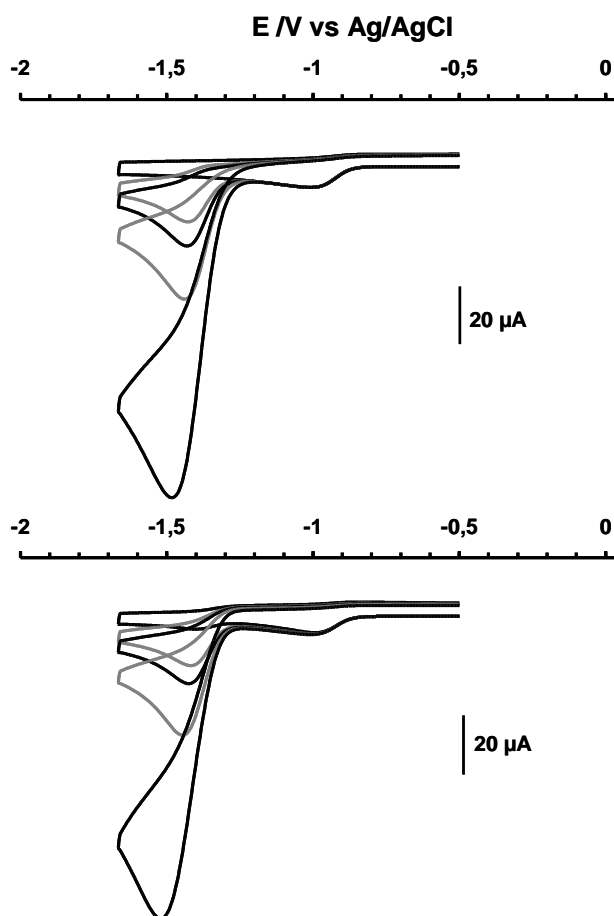


Figure 97 : simulations des voltammogrammes cycliques de $2(\text{PF}_6)$ (1 mmol.L^{-1}) en présence de 0 ; 1 ; 1,5 ; 3,0 et 10 équivalents de Et_3NHCl à 100 mV.s^{-1} selon un mécanisme hétérolytique (en haut) et homolytique (en bas)

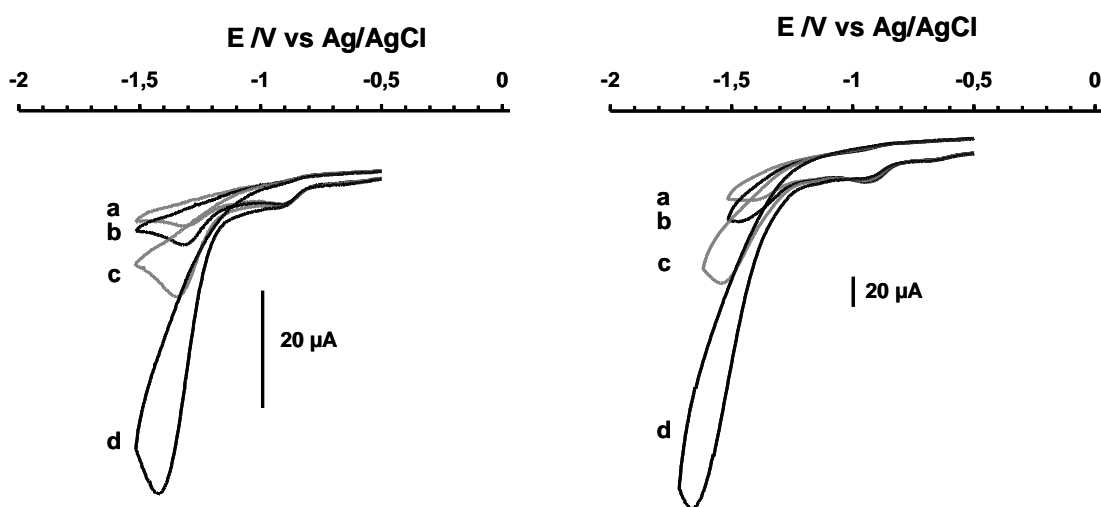


Figure 98 : voltammogrammes cycliques expérimentaux de $2(\text{PF}_6)$ (1 mmol.L^{-1}) en présence de 0 ; 1 ; 1,5 ; 3,0 et 10 équivalents de Et_3NHCl à 20 mV.s^{-1} (à gauche) et 500 mV.s^{-1} (à droite)

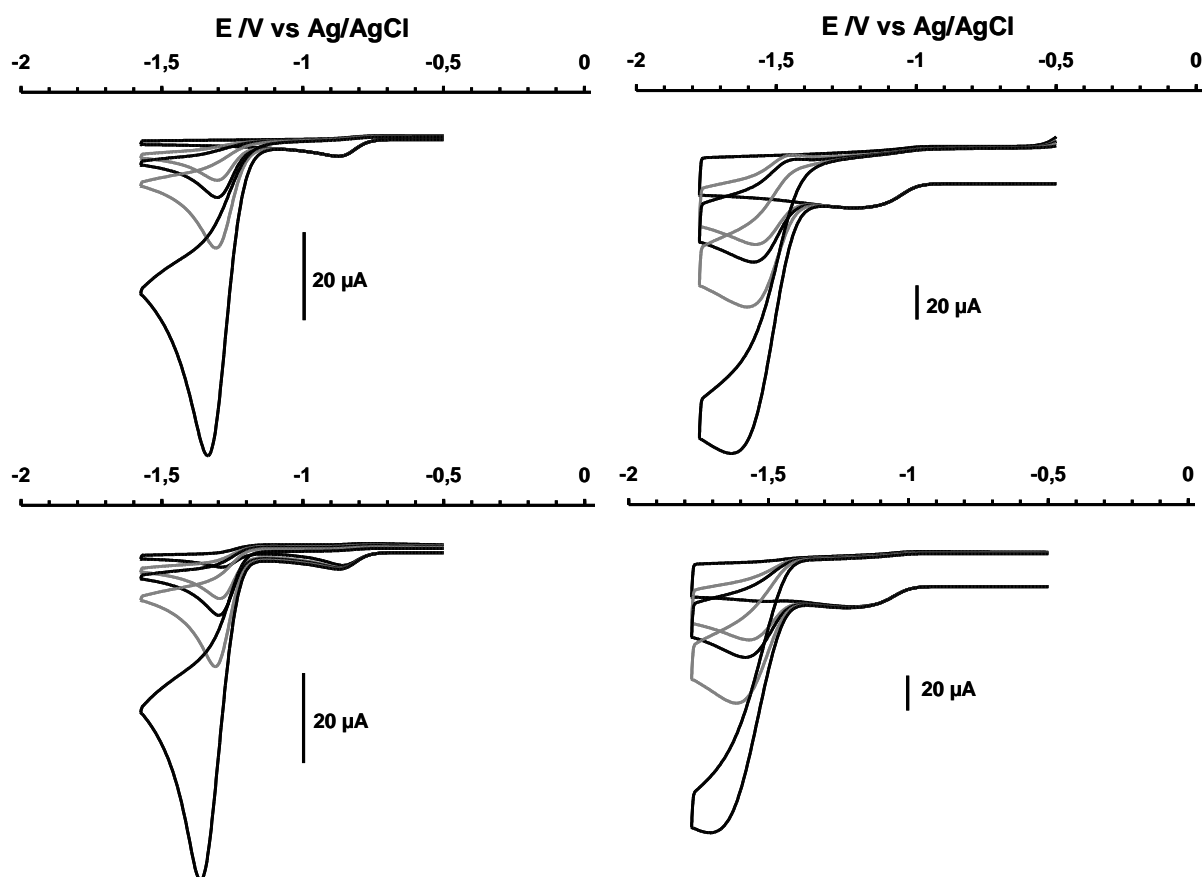


Figure 99 : simulations des voltammogrammes cycliques de $2(\text{PF}_6)$ (1 mmol.L^{-1}) en présence de 0 ; 1,0 ; 1,5 ; 3,0 et 10 équivalents de Et_3NHCl à 20 mV.s^{-1} (à gauche) et 500 mV.s^{-1} (à droite) selon un mécanisme hétérolytique (en haut) et homolytique (en bas)

Cette approche ne permet donc pas de discriminer entre les deux mécanismes homolytiques et hétérolytiques pour la catalyse de production d' H_2 effectuée par le composé **2**(PF_6). Cette étude nous a cependant renseignés sur la nature de l'étape cinétiquement déterminante qui, dans les deux cas, s'avère être une étape de protonation. Cette observation est en accord avec la relation structure-activité mise en évidence par Yohan Oudart au cours de sa thèse, qui est à la base de l'approche conduite au Chapitre 2 visant à enrichir les centres métalliques en densité électronique, de manière à favoriser cette réaction de protonation.

2.3 Etude théorique du cycle catalytique au moyen de méthodes DFT

Sur la base des propositions de mécanisme présentées au paragraphe 2.1, une étude théorique au niveau DFT a été effectuée en collaboration avec l'équipe de Martin Field du Laboratoire de Dynamique Moléculaire de l'Institut de Biologie Structurale de Grenoble. Ces calculs, menés par Loredana Vaccaro lors d'un stage post-doctoral, nous ont permis d'appréhender la structure et la réactivité des différentes espèces intermédiaires catalytiques Ni-Ru, de détailler le mécanisme CECE proposé plus haut pour la réduction de protons catalysée par **2**(PF_6) et de discriminer entre les différentes voies proposées en Figure 96.

Tous les calculs ont été effectués avec les fonctionnelles DFT BP86 (non-hybride) et B3LYP (hybride), la première ayant déjà été employée par Lichtenberger et coll. notamment pour l'étude *in silico* des complexes modèles des hydrogénases FeFe.^{23, 143, 150} Les détails concernant les méthodes et les programmes de calcul théorique utilisés sont fournis dans la partie expérimentale.

2.3.1 Détermination de la structure des intermédiaires du cycle catalytique

Les caractéristiques structurales des différents intermédiaires du cycle catalytique proposé sont illustrées Figure 100 et données Tableau 15. Dans un premier temps, l'optimisation de la structure de **2**⁺ a été effectuée à partir de sa structure déterminée par diffraction des rayons X. Une relaxation de la structure se traduisant par une légère augmentation des distances est observée : l'écart reste dans les marges d'erreur des fonctionnelles utilisées.¹⁵¹ Les paramètres géométriques de la structure obtenue par diffraction des rayons X et des structures optimisées du complexe **2**⁺ de départ sont donnés en Annexe 2.

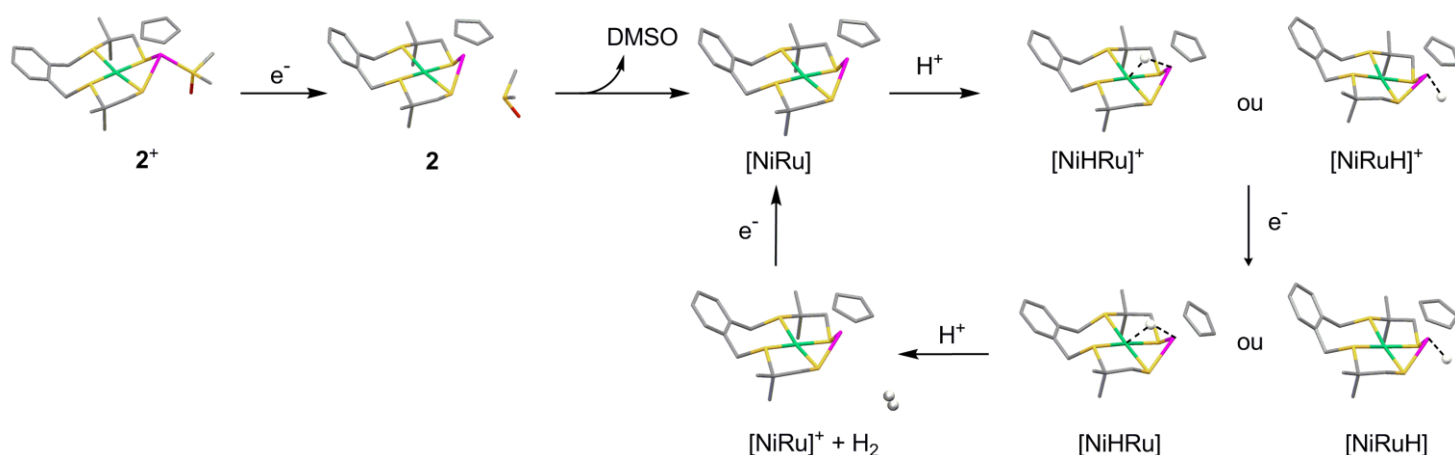


Figure 100 : structures optimisées des intermédiaires intervenant dans la voie hétérolytique de production d'H₂ à partir de Et₃NH⁺ catalysée par 2⁺ selon un mécanisme CECE précédé d'une activation EC

L'optimisation de la structure du composé **2** obtenu après l'étape de réduction monoélectronique conduit à une augmentation importante de la distance séparant l'atome de ruthénium de l'atome de soufre du ligand dmsso (Ru-S_{dmsso}). Cela modélise la décooordination du ligand DMSO en accord avec l'activation de type EC proposée plus haut. Dans la suite, les structures des intermédiaires sont donc optimisées sans le ligand DMSO. Pour l'étape suivante de protonation du dérivé [NiRu], deux sites d'approche différents ont été testés : ils conduisent à deux régiochimies distinctes du ligand hydrure dans l'intermédiaire obtenu (Figure 100). La protonation au niveau du site laissé vacant par le ligand DMSO conduit à un hydru terminal [NiRuH]⁺ dans lequel le ligand hydrure n'interagit pas avec le nickel. La distance Ru-H est d'environ 1,60 Å. Cette valeur est légèrement supérieure à celle décrite pour le dérivé monométallique [CpRu(PPh₃)₂H] dans lequel la distance Ru-H est de 1,51 Å.^{152, 153} Dans le cas où la protonation est effectuée de l'autre côté du plan NiS₄, les deux centres métalliques sont accessibles : une structure pontante [NiHRu]⁺ est alors obtenue pour l'intermédiaire hydrure formé. Les angles Ni-H-Ru et Ni-2S-Ru sont égaux à 103,0° et 97,2° respectivement. La structure est légèrement dissymétrique puisque la distance Ni-H (1,79 Å) est légèrement supérieure à la distance Ru-H (1,66 Å). L'étape suivante de réduction monoélectronique n'entraîne pas de changement significatif des deux structures qui viennent d'être décrites. Seule la dissymétrie de la structure pontante est accentuée : la distance Ni-H augmente de 1,79 à 2,15 Å alors que la distance Ru-H reste voisine de 1,65 Å. La distance Ni-Ru augmente de 2,70 à 2,93 Å et l'angle Ni-2S-Ru passe de 97,2° à 108,7°, alors que l'angle Ni-H-Ru diminue légèrement. L'optimisation des deux intermédiaires réduits [NiHRu] et [NiRuH] en présence d'un proton conduit alors à l'intermédiaire [NiRu]⁺ et à une molécule

d'H₂. Cette dernière peut être coordonnée au ruthénium dans un mode η^2 -H₂ ou en dehors de sa sphère de coordination, ces deux systèmes étant d'énergies comparables. Après réoptimisation de ces systèmes sans la molécule d'H₂, aucun changement significatif n'est observé dans la structure de [NiRu]⁺. Après la dernière étape de réduction monoélectronique qui clôt le cycle catalytique, la structure optimisée du composé obtenu est identique à celle de l'intermédiaire initial obtenu à partir de **2** et optimisé sans la molécule de DMSO.

liaison (Å) / angle (°)	2	[NiRu]	[NiRuH] ⁺ (terminal)	[NiRuH] (terminal)	[NiHRu] ⁺ (pontant)	[NiHRu] (pontant)	[NiRu] ⁺ + H ₂	[NiRu] ⁺
Ni-Ru	2,735	2,727	3,037	3,016	2,705	2,933	2,941	2,998
Ru-S _{DMSO}	5,507	–	–	–	–	–	–	–
Ru-H	–	–	1,590	1,611	1,660	1,640	~ 6,8	–
Ni-H	–	–	3,863	3,865	1,794	2,155	~9,5	–
Ni-H-Ru	–	–	–	–	103,0	100,4	–	–
Ru-Cp	1,803	1,814	1,943	1,897	1,902	1,908	1,815	1,815
Ni-Ru-Cp	135,7	135,4	140,5	125,5	149,7	174,1	137,4	140,6
Ni-2S-Ru	96,1	98,9	118,9	112,4	97,2	108,7	110,9	114,3
2S-Ni-2S	170,4	174,3	173,4	173,6	176,4	175,3	173,1	173,7

Tableau 15 : caractéristiques structurales des intermédiaires impliqués dans le cycle catalytique de production de H₂ et obtenus à partir du composé 2⁺. Les structures de ces différents intermédiaires illustrées Figure 100 ont été optimisées dans le DMF par calcul DFT (B3LYP / LACV3P++). Les résultats obtenus avec la fonctionnelle BP86 sont donnés dans l'Annexe 2.**

2.3.2 Etude de la structure électronique des intermédiaires

Afin de caractériser électroniquement les différents intermédiaires catalytiques, les densités de spin atomiques (Tableau 16) ainsi que les charges partielles (déterminées par un calcul de potentiel électrostatique, méthode ESP pour Electro-Static Potential) (Tableau 17) ont été calculées.

atome	[NiRu]	[NiRuH] ⁺ terminal	[NiHRu] ⁺ pontant	[NiRuH]	[NiHRu]	[NiRu] ⁺
Ni	0,826	-0,014	1,278	0	0	0
Ru	-0,048	0,745	-0,538	0	0	0
S1	0,070	0,052	0,092	0	0	0
S2	0,070	0,052	0,092	0	0	0
S3	0,043	0,003	0,072	0	0	0
S4	0,043	0,003	0,072	0	0	0

Tableau 16 : densités de spin des intermédiaires du cycle catalytique de production d'hydrogène du complexe [Ni(xbsms)RuCp(dmsO)]⁺ (2⁺). Les structures sont optimisées (B3LYP) dans le DMF. Les résultats obtenus avec la fonctionnelle BP86 sont donnés dans l'Annexe 2.

Dans le premier intermédiaire [NiRu], qui est le point d'entrée dans le cycle catalytique, le spin est localisé sur l'atome de nickel, en accord avec une description formelle Ni^I-Ru^{II}. Cependant l'analyse des charges partielles ESP montre une faible évolution de la densité de charge portée par les atomes métalliques par rapport au composé non réduit. En revanche, on observe une forte localisation de densité électronique sur les atomes de soufre des fonctions thiolates pontantes. Après protonation de cet intermédiaire, le spin est localisé soit sur le nickel dans le cas d'un hydrure pontant, soit sur le ruthénium si l'hydrure est en position terminale. En prenant en compte les charges atomiques sur les deux atomes métalliques ainsi que sur l'atome d'hydrogène H, on aboutit pour ces deux dérivés aux descriptions formelles Ni^{III}-H⁻-Ru^{II} et Ni^{II}-Ru^{III}-H⁻. Les charges de l'hydrure pontant et terminal respectivement égales à -0,29 et -0,18 dans les intermédiaires [NiHRu]⁺ et [NiRuH]⁺ mettent en évidence le caractère hydrure plus élevé dans le cas pontant par rapport à la structure terminale. En revanche, dans les intermédiaires réduits correspondants, [NiHRu] et [NiRuH], les charges sur ces deux ligands hydrure sont égales. Lors de l'étape de réduction, la charge du ligand hydrure augmente, favorisant ainsi l'étape de protonation suivante. Pour les dérivés hydrure réduits comme pour les intermédiaires catalytiques suivants, la densité de spin est nulle, en accord avec une structure électronique dans laquelle les deux atomes de nickel et de ruthénium sont formellement au degré d'oxydation +II.

atome	[NiRuCp (dmsO)] ⁺						
	[NiRu]	[NiRuH] ⁺ terminal	[NiHRu] ⁺ pontant	[NiRuH] terminal	[NiHRu] pontant	[NiRu] ⁺	
Ni	0,401	0,387	0,366	0,685	0,314	0,363	0,318
Ru	0,046	0,270	0,391	0,600	0,237	0,295	0,285
H			-0,179	-0,292	-0,397	-0,397	
S1	-0,318	-0,541	-0,281	-0,509	-0,398	-0,495	-0,298
S2	-0,318	-0,541	-0,280	-0,513	-0,320	-0,490	-0,310
S3	-0,207	-0,313	-0,231	-0,246	-0,149	-0,113	-0,207
S4	-0,207	-0,313	-0,234	-0,241	-0,121	-0,108	-0,209
total 4S	-1,050	-1,708	-1,026	-1,509	-0,988	-1,206	-1,024

Tableau 17 : charges atomiques (méthode ESP) des intermédiaires du cycle catalytique de production d'hydrogène du complexe [Ni(xbsms)RuCp(dmsO)]⁺ (2⁺). La structure RX est optimisée (B3LYP) dans le vide, les autres structures dans le DMF. Les résultats obtenus avec la fonctionnelle BP86 sont donnés dans l'Annexe 2.

2.3.3 Aspects énergétiques

La proposition du mécanisme CECE initié par une activation de type EC est soutenue par les calculs présentés ci-dessus. Nous avons également calculé les paramètres thermodynamiques pour les différentes étapes de protonation et de réduction électrochimique du cycle catalytique. Cependant, les valeurs obtenues dépendent de manière importante de la méthode DFT et du modèle de solvant utilisés. La précision obtenue est de $\pm 2-3$ unités pour les valeurs de pKa et de ± 350 mV pour les valeurs des potentiels rédox. Pour l'analyse, nous n'avons exploité ces valeurs que lorsque des tendances cohérentes ont pu être dégagées pour l'ensemble des méthodes. En particulier, le calcul des potentiels de réduction des différents intermédiaires, notamment des dérivés hydrure, n'a pas été possible.

Les valeurs calculées pour les pKa des hydrures [NiHRu]⁺ et [NiRuH]⁺ sont comprises entre 10 et 14, traduisant le fait que le protonation de l'intermédiaire [NiRu] par l'acide Et₃NH⁺ (pKa = 9.2 dans le DMF) est un processus thermodynamiquement favorable (les valeurs de ΔrG° sont données aux Tableau 19 et Tableau 20 page 147). Les dérivés correspondants après l'étape de réduction sont encore plus basiques : les pKa des couples [NiRu]⁺ + H₂/ [NiHRu] et [NiRu]⁺ + H₂/ [NiRuH] sont compris entre 14 et 18. La voie hétérolytique de production d'hydrogène à partir de ces intermédiaires est donc thermodynamiquement favorable (environ

$-50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ selon la méthode DFT utilisée). La voie homolytique de production d'hydrogène à partir des dérivés hydrures réduits $[\text{NiHRu}]/[\text{NiRuH}]$ est un processus moins favorable ($\Delta_r G^0 = -22 - +8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les énergies calculées ne permettent donc pas de discriminer définitivement pour ce système entre les deux voies hétéro- et homolytique. Cependant cette dernière, moins favorable, est a priori plus lente du fait de l'encombrement stérique de la réaction bimoléculaire qu'elle implique entre les deux espèces hydrure.

Nous avons également calculé les variations d'enthalpie de production d'hydrogène à partir des intermédiaires non réduits $[\text{NiHRu}]^+$ et $[\text{NiRuH}]^+$ (processus lents indiqués en Figure 96). La voie hétérolytique, très défavorable, peut donc être exclue, les pKa des couples $[\text{NiRu}]^{2+} + \text{H}_2/ [\text{NiHRu}]$ et $[\text{NiRu}]^{2+} + \text{H}_2/ [\text{NiRuH}]$ étant compris entre -5 et 2 . En revanche, l'élimination réductrice de H_2 à partir de deux molécules de $[\text{NiHRu}]^+$ ou $[\text{NiRuH}]^+$ est possible ($\Delta_r G^0 = -70 - -99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cette voie homolytique peut ainsi expliquer l'observation expérimentale d'une faible production d'hydrogène lors de l'expérience d'électrolyse conduite à $-1,0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl décrite au Chapitre 2.

2.3.4 Structure de l'intermédiaire catalytique clé : hydrure pontant vs terminal

Les intermédiaires hydrure pontant et terminal, avant ou après l'étape de réduction, ont des énergies relatives voisines ($25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et des réactivités similaires. L'étude précédente ne permet donc pas de conclure quant à la structure de l'intermédiaire catalytique clé pour la production d'hydrogène. Cependant, la structure pontante est la plus pertinente pour la modélisation des hydrogénases NiFe. En effet, des études de spectroscopie ENDOR et Hyscore (Chapitre 1, paragraphe 1.3 page 18) ont démontré la nature pontante du ligand hydrure (Figure 101, (c)) dans l'état catalytiquement actif Ni-C de l'enzyme. La Figure 101 permet de comparer les paramètres structuraux de $[\text{NiHRu}]^+$ (a), $[\text{NiHRu}]$ (b) avec ceux du motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-H})\text{Fe}\}$. La dissymétrie des liaisons M-H est inversée, l'hydrure étant faiblement lié à l'atome de nickel dans les complexes Ni-Ru alors que dans l'état Ni-C de l'enzyme, le ligand hydrure est plus proche du centre nickel, au degré d'oxydation III.

Par ailleurs, les caractéristiques structurales calculées pour les deux intermédiaires pontants (Figure 101 : (a) avant et (b) après l'étape de réduction) sont très proches de celles déterminées par cristallographie pour le dérivé hydrure pontant $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)(\mu\text{-H})\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+$ (Figure 101, (d)) décrit en 2007 par Ogo et coll.¹¹⁴ Cette similitude valide d'une part

l'approche et la méthodologie que nous avons suivies et d'autre part renforce la pertinence de cette structure pontante comme intermédiaire catalytique probable par rapport à l'isomère terminal.

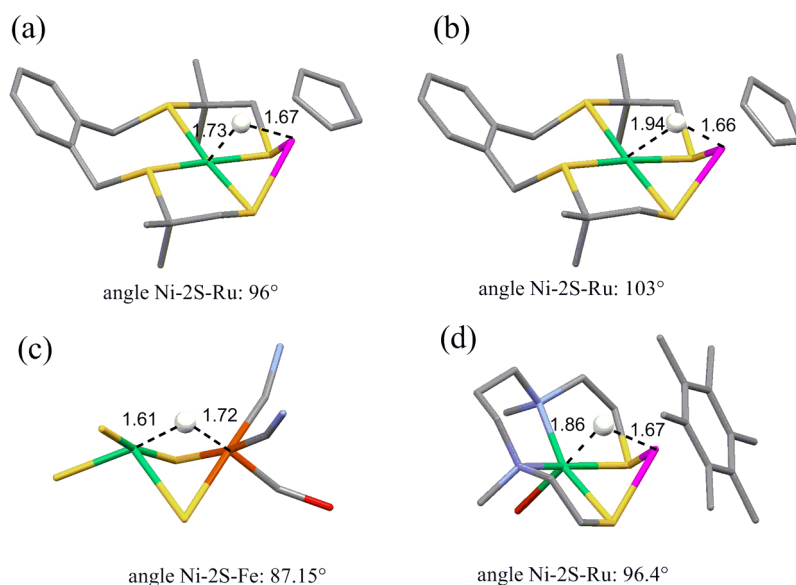


Figure 101 : structures des intermédiaires $[\text{NiHRu}]^+$ (a, DFT BP86), $[\text{NiHRu}]$ (b, DFT BP86), de l'état Ni-C de l'hydrogénase NiFe de *Ralstonia eutropha* (c, mesures Hyscore)^{14, 49} et du dérivé hydrure $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)(\mu\text{-H})\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+$ (d, structure RX)¹¹⁴ (code couleur : nickel =vert, fer=orange, ruthénium=rose, soudre=jaune)

La possibilité d'observer les deux régiochimies possibles pour le ligand hydrure dans le cas du complexe 2^+ est d'ailleurs probablement lié à la stéréochimie spécifique de ce composé. Nous avons montré au Chapitre 2 (Figure 45 page 73) que le composé 2^+ appartenait à la classe structurale II, à la différence des dérivés précédemment étudiés au laboratoire ou décrits dans la littérature qui tous appartiennent à la classe I. Dans le cas de 2^+ , le ligand dmsc porté par le centre ruthénium pointe dans une direction opposée au nickel. Ainsi, son élimination après la première étape de réduction du complexe 2^+ laisse un site vacant pouvant stabiliser le ligand hydrure dans un mode terminal, configuration non envisageable à partir d'une structure de classe I, comme nous le verrons par la suite.

2.3.5 Conclusion

L'étude théorique DFT effectuée sur le cycle catalytique du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}(\text{dmsc})]^+$ a permis de conforter l'hypothèse de la formation d'un dérivé hydrure comme intermédiaire catalytiquement actif. De plus, elle a validé la pertinence de la

voie hétérolytique de production d'hydrogène catalysée par ce composé. La régiochimie du ligand hydrure dans cet intermédiaire reste cependant incertaine. Néanmoins, nos résultats permettent d'affirmer qu'une structure pontante pour un tel intermédiaire hydrure peut raisonnablement être impliquée dans un cycle catalytique de production d'hydrogène. Un composé possédant une structure pontante similaire a bien été décrit récemment par l'équipe d'Ogo mais sans que sa capacité à catalyser la production d'hydrogène n'ait été mise en évidence expérimentalement.

La comparaison des allures des voltammogrammes cycliques ainsi que les performances contrastées des autres catalyseurs incorporant le ligand Cp^- , $\mathbf{3}(\text{PF}_6)$ - $\mathbf{5}(\text{PF}_6)$, (Chapitre 2, paragraphe 2.3.2 page 81) suggèrent des mécanismes différents pour la production d'hydrogène catalysée par ces différents composés. En effet, alors que le voltammogramme cyclique du complexes $\mathbf{2}^+$ présente en réduction une vague irréversible précédant la vague électrocatalytique, celui du complexe $\mathbf{3}^+$ possède une vague cathodique réversible. Ainsi la réduction du complexe ne semble pas induire rapidement l'élimination du ligand carbonyle porté par le ruthénium. Pourtant, ce complexe présente de très bonnes performances catalytiques lors d'expériences d'électrolyse en présence d'acide. Il faut donc imaginer un mécanisme d'activation différent. Une proposition d'un tel mécanisme sera faite au Chapitre 4 pour un composé Ni-Fe très similaire. En ce qui concerne les complexes $\mathbf{4}^+$ et $\mathbf{5}^+$ qui renferment des ligands phosphines coordonnées au ruthénium et catalysent la production d'hydrogène avec d'importantes surtensions, d'autres mécanismes de production d'hydrogène doivent être envisagés, qui pourraient par exemple impliquer la protonation initiale du centre nickel ou des ligands basiques thiolate pontants.^{94, 154-157} La rupture transitoire d'une liaison Ru-S peut également promouvoir l'activité catalytique observée pour ces complexes dans lesquels le ruthénium ne possède pas de position vacante ou labile dans sa sphère de coordination. Cependant, les calculs DFT effectués et présentés dans cette partie n'ont jamais mis en évidence une telle héli-labilité des ligands thiolate pontants du métallo-ligand Ni(xbsms).

3 Comparaison à d'autres systèmes Ni-Ru

Afin de conforter les conclusions de l'étude précédente concernant le dérivé cyclopentadiényle, mais aussi pour essayer de lever l'incertitude concernant la nature – pontante ou terminale– de l'intermédiaire hydrure impliqué, des calculs de chimie théorique

similaires ont été effectués sur les systèmes $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (**ou1**), $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}]^+$ (**9⁺**) et $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (**11²⁺**).

3.1 Mécanismes catalytiques

Pour ces trois nouveaux composés et de manière similaire à ce qui a été observé pour **2⁺**, la vague électrocatalytique apparaît à un potentiel plus négatif que les processus réductifs observés en absence d'acide. La comparaison des voltammogrammes cycliques, enregistrés dans les mêmes conditions d'électrocatalyse, des complexes **ou1**, **9⁺** et **11²⁺** (Figure 102) avec ceux de **2⁺** (Figure 95) met cependant en évidence des mécanismes d'activation différents pour ces différents complexes.

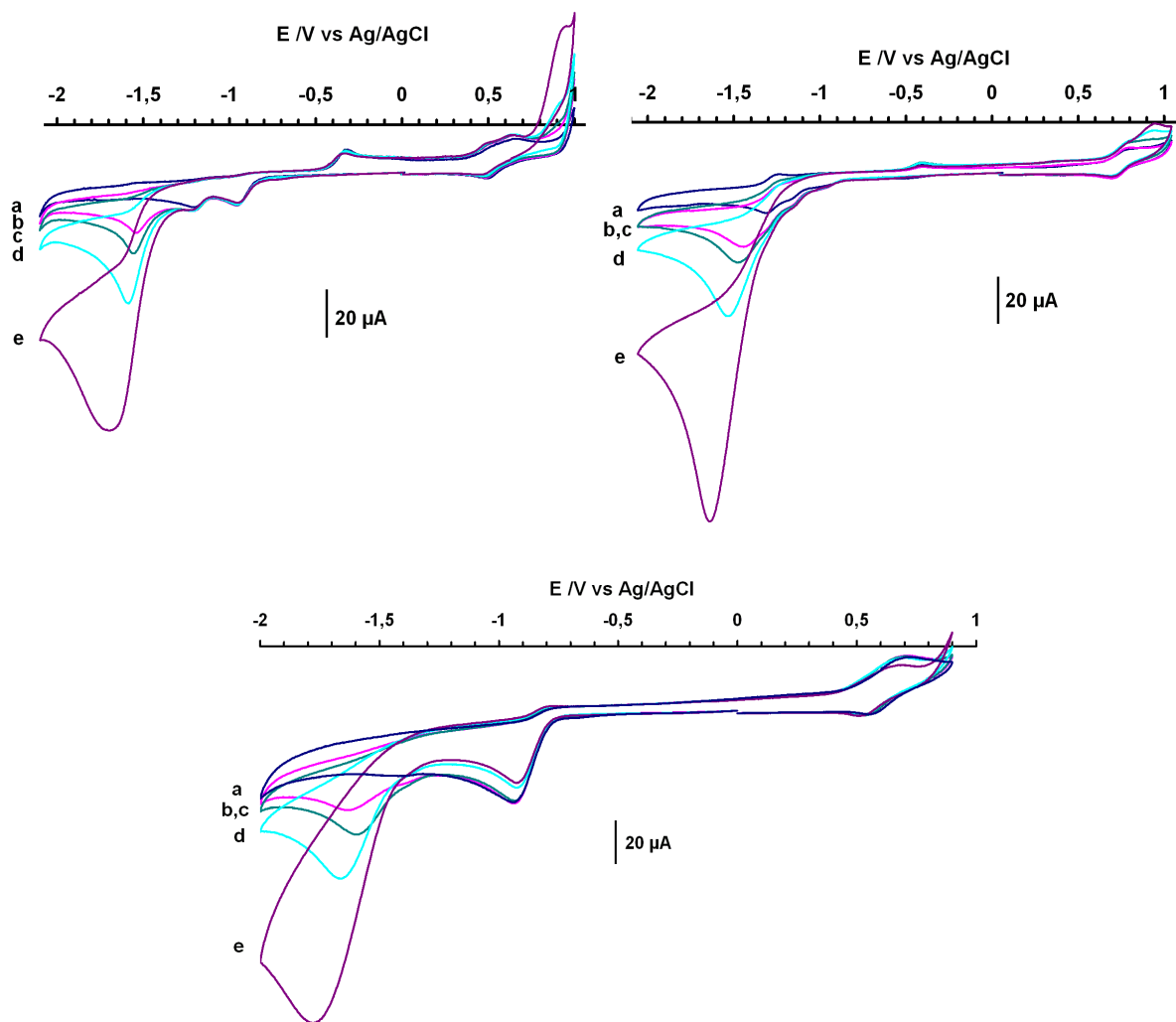


Figure 102 : voltammogrammes cycliques de **9(Cl)** (à gauche), **11(NO₃)₂** (à droite) et **ou1** (en bas) ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NH^+ (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

Pour le composé **ou1**, l'observation d'une vague biélectronique irréversible traduisant probablement l'élimination d'un ligand chlorure de la sphère de coordination du ruthénium est observée avant la vague électrocatalytique. Dans le cas des complexes 9^+ et 11^{2+} , deux vagues mono-électroniques successives sont observées en réduction avant la vague électrocatalytique. Dans les deux cas, la première de ces vagues est irréversible et par analogie avec les autres complexes de la série, s'accompagne respectivement de l'élimination d'un ligand chlorure et d'une molécule d'eau.

Il y a donc une grande similitude dans les mécanismes catalytiques, ce qui permet de proposer dans les trois cas une même séquence CECE pour la production d'hydrogène à partir d'un complexe réduit possédant un site de coordination vacant. Les Figure 103 et Figure 104 précisent ces mécanismes en utilisant la notation précédemment établie.

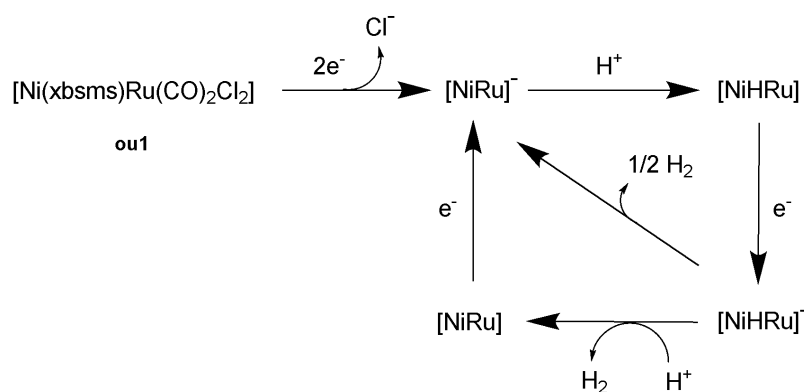


Figure 103 : mécanisme proposé pour la production d'hydrogène catalysée par ou1

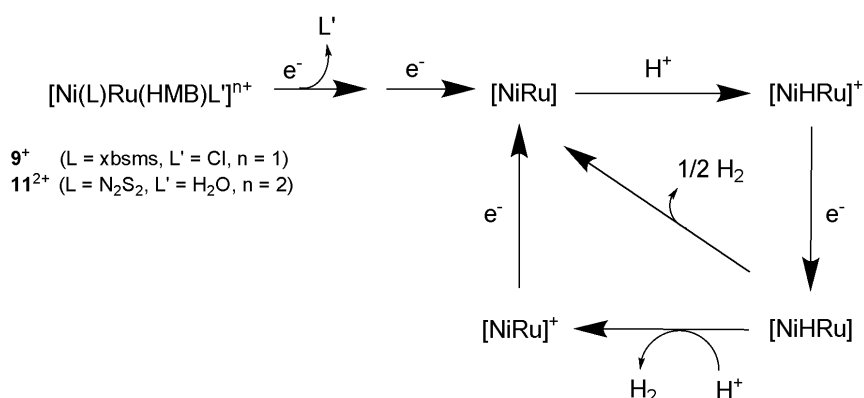


Figure 104 : mécanisme proposé pour la production d'hydrogène catalysée par 9^+ et 11^{2+}

3.2 Modélisation théorique des intermédiaires réactionnels

Nous avons donc entrepris la modélisation théorique des cycles catalytiques décrits en Figure 103 et Figure 104 en utilisant la même méthodologie que celle utilisée pour le catalyseur 2^+ .

Les résultats obtenus sont très semblables à ce qui a été obtenu précédemment et peuvent être résumés comme suit :

La première étape de réduction monoélectronique des complexes $\mathbf{9}^+$ et $\mathbf{11}^{2+}$ ou l'étape de réduction biélectronique de **ou1** conduit à l'élimination de ligands monodentates portés par le ruthénium, chlorure dans le cas de $\mathbf{9}^+$ et **ou1**, molécule d'eau dans le cas de $\mathbf{11}^{2+}$. Dans le cas spécifique de **ou1** possédant deux ligands chlorure, le ligand éliminé est celui pointant vers l'atome de nickel.ⁿ

Après les deux étapes de réduction monoélectronique ou l'étape de réduction biélectronique, les trois systèmes conduisent à une espèce de structure électronique $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-Ru}^{\text{I}}$.

La protonation de cette espèce conduit à un dérivé hydrure possédant une structure proche de l'intermédiaire pontant mis en évidence dans le cas du cycle catalytique de $\mathbf{2}^+$. Aucune structure possédant un ligand hydrure terminal n'a pu être mise en évidence lors des divers essais effectués en plaçant le proton dans une position initiale différente. La structure électronique de cet intermédiaire hydrure terminal correspond pour **ou1** à une espèce $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}^-\text{-Ru}^{\text{II}}$. Dans le cas des dérivés $\mathbf{9}^+$ et $\mathbf{11}^{2+}$, cependant, c'est un état triplet qui possède l'énergie la plus faible. L'analyse de la structure électronique de cette espèce, possédant une forte densité de spin et une charge partielle élevée sur le nickel conduit à une description formelle de type $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-H}^-\text{-Ru}^{\text{I}}$.

La réduction de cet intermédiaire hydrure pontant ne modifie pas de manière drastique la structure du composé qui adopte une structure électronique de type $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-H}^-\text{-Ru}^{\text{II}}$. La protonation de ce dérivé conduit à l'élimination d'hydrogène et à la formation d'un complexe $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-Ru}^{\text{II}}$.

La dernière étape de réduction clôt le cycle catalytique en régénérant une espèce de structure similaire au composé $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-Ru}^{\text{I}}$ initialement formé.

3.3 Comparaison structurale des hydrures intermédiaires

Certains paramètres géométriques caractérisant les intermédiaires hydrures (réduits et non réduits) des quatre composés $\mathbf{2}^+$, $\mathbf{10}^{2+}$, $\mathbf{9}^+$ et **ou1** ainsi que ceux du composé hydrure pontant caractérisé par Ogo et coll.¹¹⁴ sont donnés Tableau 18.

ⁿ L'élimination de l'autre ligand chlorure conduit à une structure métastable et énergétiquement moins favorable.

Complexe (abréviation, surtension)	Complexe de départ (pré-catalyseur)	hydrure pontant			hydrure pontant réduit		
	Ni-Ru (Å) RX / valeur calculée	Ni-H (Å)	Ru-H (Å)	angle Ni-2S-Ru (°)	Ni-H (Å)	Ru-H (Å)	angle Ni-2S-Ru (°)
[Ni(xbsms)RuCpdms ^o] ⁺ (2 ⁺ , 660 mV)	2,99 / 3,02	1,73	1,67	96,1	1,94	1,66	103,2
[Ni(N ₂ S ₂)Ru(HMB)(H ₂ O)] ²⁺ (11 ²⁺ , 790 mV)	3,16 / 3,36	1,89	1,68	100,0	1,89	1,67	105,1
[Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl] ⁺ (9 ⁺ , 810 mV)	n.d. / 3,28	1,87	1,69	96,1	1,95	1,66	106,4
[Ni(xbsms)Ru(CO) ₂ Cl ₂] (ou1 , 880 mV)	3,19 / 3,26	2,34	1,61	106,7	1,95	1,63	101,0
[(N ₂ S ₂)(H ₂ O)Ni(μ-H)Ru(HMB)] ⁺		1,86	1,68	96,4			

Tableau 18 : paramètres géométriques des intermédiaires hydrures pontants optimisés (BP86/LACV3P++) pour les différents catalyseurs Ni-Ru étudiés et pour l'hydrure pontant caractérisé par le groupe de Ogo.¹¹⁴**

Les structures obtenues pour **10**²⁺, **9**⁺ et **ou1** sont très proches de la forme pontante modélisée pour **2**⁺. Mais, dans ces trois cas, seuls des hydrures de structure pontante ont pu être mis en évidence lors des modélisations DFT. Cette observation est très probablement à mettre en relation avec la structure initiale du pré-catalyseur qui, dans le cas de **10**²⁺, **9**⁺ et **ou1**, adopte une structure de classe I (voir Chapitre 2) alors que **2**⁺ appartient à la classe structurale II. Cette différence structurale se répercute nécessairement au niveau de l'espèce réduite possédant un site de coordination vacant,^o ce qui explique pourquoi nous avons également observé dans le cas de **2**⁺ *in silico* la formation d'un intermédiaire hydrure terminal lié au centre ruthénium (paragraphe 2.3.4 précédent). Ainsi, l'analyse comparée de ces quatre systèmes permet de conforter la pertinence d'une forme hydrure pontante comme intermédiaire lors de la production d'hydrogène catalysée par les complexes Ni-Ru. Rappelons que cette structure est également pertinente quant à la modélisation du cycle enzymatique des hydrogénases puisque c'est celle caractérisée pour l'état actif Ni-C de l'enzyme. De manière générale cependant, dans nos modèles, la distance Ru-H est inférieure à la distance Ni-H et l'hydrure pontant formé est plus fortement lié à l'atome de ruthénium alors que dans l'état Ni-C de l'enzyme, le ligand hydrure est plus proche du centre nickel, au degré d'oxydation +III.

La modélisation théorique du cycle catalytique du composé **11**²⁺, très similaire à celui décrit par le groupe de Ogo, permet ensuite de confronter la structure calculée pour un intermédiaire

^o L'analyse fine de cette répercussion est actuellement en cours.

hydrure pontant avec un peu de données expérimentales. La comparaison des seconde et dernière lignes du Tableau 18 met en évidence la grande similitude des paramètres structuraux déterminés par calcul théorique pour l'hydrure pontant issu du composé $\mathbf{11}^{2+}$ avec ceux déterminés par diffraction des rayons X ou des neutrons pour le composé $[(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\mu\text{-H})\text{Ru}(\text{HMB})]^+$, et ce malgré la coordination d'une molécule d'eau supplémentaire, en position *trans* du ligand hydrure, sur le centre nickel(II) dans ce dernier composé et la disparité des structures électroniques.

Enfin, il semble intéressant de mettre en relation les éléments structuraux des différents dérivés hydrures pontants avec les propriétés catalytiques observées et, en premier lieu, avec la surtension mesurée pour les différents systèmes dont la valeur est rappelée dans la première colonne du Tableau 18. Il apparaît que le catalyseur $\mathbf{2}^+$, présentant la plus faible surtension (660 mV), est le composé pour lequel l'intermédiaire hydrure correspondant possède la plus faible distance Ni-H (1,73 Å). Les composés $\mathbf{11}^{2+}$ et $\mathbf{9}^+$ présentent ensuite des surtensions similaires, voisines de 800 mV : dans les hydrures correspondants, la distance Ni-H est légèrement supérieure, de l'ordre de 1,90 Å. Enfin, pour le catalyseur **ou1** présentant la surtension la plus élevée (880 mV), l'intermédiaire hydrure correspondant possède également la plus grande distance Ni-H (2,34 Å). Il semble donc que, dans cette série, le caractère pontant de la coordination du ligand hydrure soit corrélé à la surtension observée pour la réduction des protons.

Cependant, après l'étape de réduction de l'intermédiaire hydrure, ces différences structurales disparaissent : les distances Ni-H et Ru-H sont toutes voisines et l'angle Ni-2S-Ru s'ouvre dans le cas des composés $\mathbf{2}^+$ $\mathbf{11}^{2+}$ et $\mathbf{9}^+$ alors qu'il se ferme dans le cas du complexe **ou1**. Les valeurs de cet angle dans les différents intermédiaires hydrures réduits sont également voisines, comprises entre 101 et 106,4°. Cette observation est assez surprenante puisque que c'est à partir de cet intermédiaire que le dégagement d'hydrogène se produit. Nous verrons au paragraphe suivant que malgré de faibles différences structurales, ces hydrures réduits se comportent différemment lors des étapes de dégagement d'hydrogène.

3.4 Analyse énergétique de la modélisation des étapes du cycle catalytique

Pour conforter l'analyse structurale du paragraphe précédent, nous avons également rassemblé dans les Tableau 19 et Tableau 20 les paramètres permettant de quantifier la réactivité des

intermédiaires hydrure des quatre systèmes, obtenus par la modélisation des systèmes selon les deux méthodes DFT différentes.

La densité de charge portée par le ligand hydrure est un paramètre important qui permet de déterminer la nucléophilie de ce dernier et donc potentiellement son aptitude à réagir avec un proton selon un mécanisme hétérolytique de production d'hydrogène. Cependant ce paramètre varie peu lorsque l'on change de système ou d'état rédox : il n'est donc pas possible d'établir de corrélation entre ce paramètre et les propriétés catalytiques des différents composés.

Il n'est pas non plus possible de corrélérer la thermodynamique de la première étape de protonation, conduisant à la formation de l'intermédiaire hydrure avec les performances catalytiques. Cela n'est pas surprenant : il s'avère que cette réaction est thermodynamiquement possible dans tous les cas et nous avons vu dans le cas de 2^+ que cette réaction n'était pas cinétiquement déterminante, du moins pour la voie de production hétérolytique.

L'analyse du profil énergétique du cycle catalytique, quant à elle, permet de mettre en évidence une relation directe entre la surtension observée et la variation d'enthalpie libre de l'étape hétérolytique de dégagement d'hydrogène par protonation de l'hydrure pontant sous sa forme réduite. En effet, il apparaît que plus cette étape est favorisée au niveau thermodynamique, plus la surtension observée est faible. Le même type de corrélation est observé si l'on considère une étape de dégagement d'hydrogène de nature homolytique. Cependant, à l'exception de 2^+ , cette voie apparaît hautement improbable car très endergonique.

B3LYP complexe	surtension (mV)	charges ESP		Variation d'enthalpie libre de la réaction de protonation conduisant à l'hydrure pontant ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Variation d'enthalpie libre de la réaction de production d' H_2 à partir de l'hydrure réduit ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
		hydrure	hydrure réduit		voie hétérolytique	voie homolytique
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCpdmsO}]^+$ (2^+)	660	-0,29	-0,40	- 6	- 43	8
$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{Ru}(\text{HMB})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (11^{2+})	790	-0,33	-0,30	- 102	- 34	76,7
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{HMB})\text{Cl}]^+$ (9^+)	810	-0,25	-0,25	- 63	- 5	84,9
$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (ou1)	880	-0,28	-0,31	- 71	48	127,0

Tableau 19 : densité de charge portée par le ligand hydrure et énergies des étapes de dégagement d'hydrogène déterminées en utilisant la méthode DFT B3LYP/LACV3P++ pour les différents catalyseurs Ni-Ru étudiés**

BP86 complexe	surtension (mV)	charges ESP		Variation d'enthalpie libre de la réaction de protonation conduisant à l'hydrure pontant (kJ.mol ⁻¹)	Variation d'enthalpie libre de la réaction de production d'H ₂ à partir de l'hydrure réduit (kJ.mol ⁻¹)	
		hydrure	hydrure réduit		voie hétérolytique	voie homolytique
[Ni(xbsms)RuCpdms] ⁺ (2 ⁺)	660	-0,21	-0,26	- 12	- 51	- 22
[Ni(N ₂ S ₂)Ru(HMB)(H ₂ O)] ²⁺ (11 ²⁺)	790	-0,28	-0,28	- 30	- 26	105
[Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl] ⁺ (9 ⁺)	810	-0,19	-0,23	- 93	2	125,9
[Ni(xbsms)RuCO ₂ Cl ₂] (ou1)	880	-0,21	-0,27	- 100	66	142,4

Tableau 20 : densité de charge portée par le ligand hydrure et énergies des étapes de dégagement d'hydrogène déterminées en utilisant la méthode DFT BP86/LACV3P++ pour les différents catalyseurs Ni-Ru étudiés**

Dans le cas de **ou1**, aucune des deux voies de production d'hydrogène ne semble possible, alors que la production d'hydrogène a été observée expérimentalement. Rappelons ici que ces valeurs sont entachées de l'incertitude inhérente aux calculs DFT (environ 4 unités de pKa ou 25 kJ.mol⁻¹) ou encore de la variabilité de la méthode DFT employée. De plus, il est tout à fait possible que cette étape, peu favorable au niveau thermodynamique, soit déplacée par l'étape de réduction, très favorable au potentiel d'électrocatalyse, du composé [NiRu] qu'elle produit (Figure 103). Enfin, même si nous avons systématiquement calculé et optimisé les structures des composés obtenus après chaque étape de protonation et de réduction, il ne faut pas exclure la possibilité d'étapes réactionnelles impliquant un transfert couplé de proton et d'électron dont la modélisation en chimie théorique est encore à développer dans le cadre de composés de coordination.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons combiné études électrochimiques et théoriques pour déterminer le mécanisme de production d'hydrogène catalysée par les complexes bio-inspirés Ni-Ru. La modélisation théorique du cycle catalytique a systématiquement confirmé la proposition de mécanisme établie à partir de l'analyse des voltammogrammes cycliques. La comparaison de quatre systèmes différents, renfermant des ligands variés sur le nickel et le ruthénium permet d'arriver à la conclusion que le mécanisme le plus probable implique un intermédiaire hydrure, de structure pontante Ni(μ -H)Ru dont l'activation réductrice permet la protonation et le dégagement d'hydrogène par voie hétérolytique.

Ces conclusions sont intéressantes à plus d'un titre. Si nous avons montré au Chapitre 2 que les complexes Ni-Ru, modèles structuraux de la structure des hydrogénases NiFe, étaient aussi des modèles fonctionnels de ces enzymes, le passage par un intermédiaire catalytique hydrure de structure pontante, proche de celle caractérisée dans l'état catalytiquement actif Ni-C de l'enzyme, établit de manière définitive leur pertinence en tant que composés bio-inspirés. Ceci est d'autant plus vrai que la production d'hydrogène se produit de manière hétérolytique, autre caractéristique fonctionnelle des hydrogénases. Enfin, même si Ogo et coll. ont décrit en 2007,¹¹⁴ la préparation d'un dérivé hydrure pontant, l'implication de ce composé dans un mécanisme catalytique de production d'hydrogène reste à démontrer.

La caractérisation expérimentale de tels composés hydrures n'a malheureusement pas encore abouti mais cette approche mérite d'être approfondie afin de pouvoir confronter, pour ces systèmes, les résultats théoriques obtenus avec des données expérimentales. Nous avons récemment observé que la réaction de l'hydrure de tributylétain $\text{Bu}_3\text{Sn-H}$ avec $\mathbf{2}^+$ dans le dichlorométhane conduisait à la formation d'une espèce stable, définie, présentant en RMN ^1H un signal fortement blindé ($\delta = -6.9$ ppm dans CD_2Cl_2), signature spectroscopique d'un hydrure métallique. La caractérisation de cette espèce est actuellement en cours au laboratoire.

CHAPITRE 4

Des composés modèles incorporant des métaux de la première série de transition : les complexes Ni-Mn et Ni-Fe

1 Introduction

Les complexes dinucléaires Ni-Ru dont les propriétés et mécanismes catalytiques ont été étudiés et présentés dans les deux chapitres précédents se sont révélés être de bons modèles fonctionnels du site actif des hydrogénases NiFe. Certaines modifications de la sphère de coordination des deux ions métalliques Ni²⁺ et Ru²⁺ ont permis d'améliorer les performances de ces catalyseurs bio-inspirés pour l'électroproduction d'hydrogène.

Cependant, le ruthénium qu'ils incorporent reste un métal noble, même s'il est beaucoup moins rare et cher que le platine. La communauté scientifique cherche ainsi à restreindre son utilisation, notamment en ce qui concerne son utilisation comme photosensibilisateur dans les cellules photovoltaïques dites de Grätzel,^{158, 159} dans les systèmes de photoproduction d'hydrogène¹⁶⁰ ou plus généralement en catalyse organométallique.¹⁶¹ Dans cette optique, l'élaboration de modèles des hydrogénases NiFe n'incorporant que des métaux de la première série de transition est un objectif de premier ordre. Le manganèse et le fer sont des éléments plus abondants que le ruthénium et leur prix bien moins élevé.^p En termes de propriétés électroniques, l'ion Mn(I) est isoélectronique des ions Fe(II) et Ru(II). Les complexes qu'ils forment ont donc des réactivités similaires.¹⁶² Ainsi, Rauchfuss et coll. ont étudié les dérivés [M(CN)₃(CO)₃]ⁿ⁻ où M = Ru (n=1), Mn (n=2), comme analogues du motif {Fe(CO)(CN)₂} présent au site actif de l'hydrogénase NiFe.¹⁶³ L'incorporation de métaux de la première série de transition dans les complexes synthétisés peut également permettre d'améliorer l'activité catalytique potentielle de ces composés par rapport à la série Ni-Ru dans la mesure où les hydrures correspondants sont plus réactifs.^{130, 164} Enfin, de tels composés seront évidemment

^p http://bourse.lesechos.fr/bourse/matieres/matieres_premieres.jsp?Secteur=METAL et <http://indices.usinenouvelle.com/indices/>

plus pertinents en tant que modèles biomimétiques et les conclusions de l'étude de leur mécanisme catalytique de production d'hydrogène pourront être encore plus directement transposées à la réactivité des enzymes natives.

Nous décrivons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation de deux complexes Ni-Mn et Ni-Fe dont nous avons pu démontrer les propriétés catalytiques en production d'hydrogène.

2 Un composé Ni-Mn comme modèle structural et fonctionnel des hydrogénases NiFe

2.1 Synthèse

Le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($\mathbf{13}^+$) a été précédemment obtenu au laboratoire et en faible quantité *via* la réaction de $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ avec un adduit protéique de formule $[\text{Lysozyme}\{\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{OH}_2)_2\}(\text{OTf})]$.¹⁶⁵ Afin de disposer de plus grandes quantités de ce composé, une nouvelle voie de synthèse a été mise en œuvre : le composé $\mathbf{13}(\text{Br})$ peut être obtenu avec un bon rendement par réaction des complexes $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ et $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ dans le diéthyléther à température ambiante (Figure 105). Ce composé présente des caractéristiques spectroscopiques identiques à celles du produit initialement caractérisé.⁹

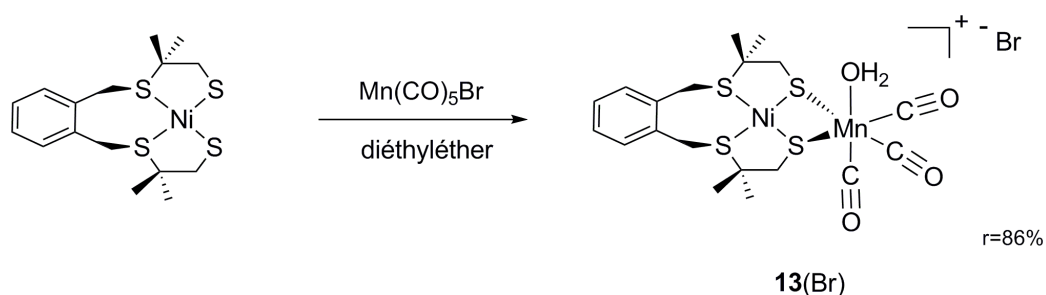


Figure 105 : synthèse du complexe dinucléaire Ni-Mn $\mathbf{13}(\text{Br})$

2.2 Caractérisation spectroscopique et structurale

⁹ Il est à noter que la présence de la molécule d'eau liée au manganèse reste spéculative (il pourrait également s'agir d'une molécule d'éther, solvant de la réaction, en accord avec les intégrations des signaux RMN ^1H). Elle permet cependant de rendre compte de l'identité du cation dans les différents sels obtenus (triflate, tétrafluoroborate, bromure).

Le spectre RMN ^1H du complexe **13**(Br) dans CD_2Cl_2 (Figure 106) met en évidence, comme pour les complexes Ni-Ru décrits au chapitre 2, une symétrie C_s par rapport au plan bissecteur de l'angle $\text{NiS}_{(\text{thiolate})_2}$. Comme pour la plupart des complexes dinucléaires Ni-Ru, une rigidité en solution est observée : il possède deux faces hétérotopiques et une seule conformation est observée puisque, sur le spectre RMN ^1H de ce composé, tous les protons du ligand xbms^{2-} du nickel sont différenciés. Deux singulets sont observés pour les protons des groupements méthyle (b) et quatre doublets correspondent aux deux systèmes AB (axiaux et équatoriaux) des protons benzyliques (a) et méthyléniques (c).

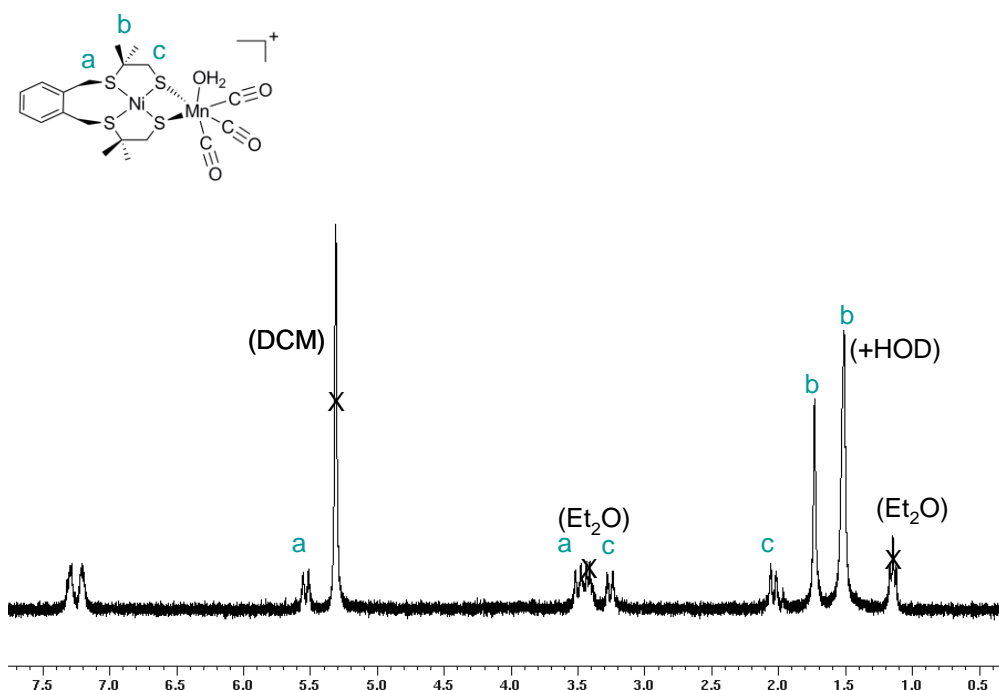


Figure 106 : spectre RMN ^1H de **13**(Br) (300 MHz, CD_2Cl_2 , $T=25^\circ\text{C}$)

Le spectre infra-rouge de **13**(Br) confirme la coordination de trois ligands CO sur le manganèse : il présente deux bandes carbonyles à 2018 cm^{-1} (fine et intense) et 1920 cm^{-1} (plus large et moins intense) correspondant aux transitions A_1 et E attendues pour un motif manganèse-tricarbonyle de stéréochimie faciale. La symétrie autour de l'ion Mn en géométrie octaédrique est alors C_{3v} .^{166, 167} Cependant, sur le spectre dans CH_2Cl_2 , un dédoublement de la bande E est observé : la bande large est éclatée en deux bandes à 1929 et 1911 cm^{-1} . Cela témoigne de la distorsion géométrique induite par la présence de la molécule d'eau.

Le complexe $[\text{Ni}(\text{xbms})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ a également été caractérisé en spectrométrie de masse. Le seul produit détecté est l'ion $\{[\mathbf{13}]-\text{H}_2\text{O}\}^+$ détecté à $m/z = 541$ (100%).

Plusieurs conditions de cristallisation du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($\mathbf{13}^+$) ont été testées (solvant, température, métathèse du contre-anion etc.) mais se sont avérées infructueuses. Cependant, des monocristaux de très faible taille ont été obtenus par diffusion de diéthyléther dans une solution du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)$ ($\mathbf{13}(\text{PF}_6)$) dans l'acétonitrile. La structure cristallographique de faible résolution ($R = 16\%$) a pu être enregistrée sur une ligne de lumière de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) dédiée à la cristallographie des protéines grâce à l'aide de Christine Cavazza et Jacques Pécaut. Il s'avère cependant que les cristaux sont ceux d'un agrégat trinuéculaire contenant deux atomes de nickel et un atome de manganèse sans ligands axiaux (Figure 107) et provenant de la décomposition du complexe $\mathbf{13}^+$ durant la cristallisation.

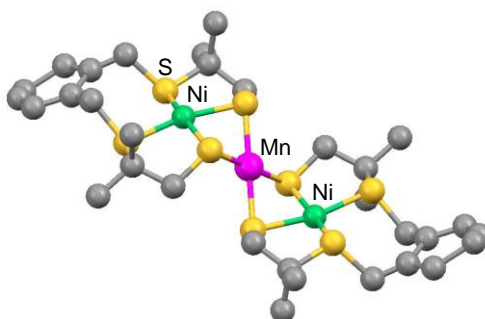


Figure 107 : structure cristallographique du complexe trinuéculaire Ni_2Mn

De telles structures polynucléaires obtenues du fait de la grande réactivité des complexes de nickel dithiolate ont déjà été décrites dans la littérature (Figure 108), notamment par l'équipe de M. Darensbourg.^{64, 168, 169}

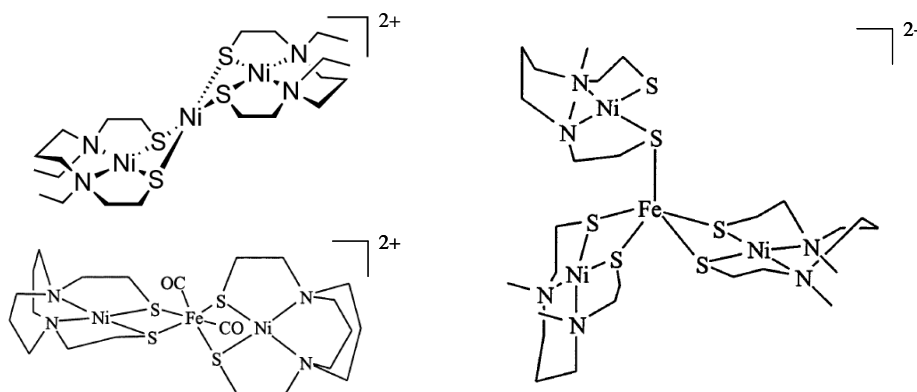


Figure 108 : exemples de « clusters » polynucléaires hétérométalliques obtenus à partir de complexes nickel-thiolate

2.3 Propriétés électrocatalytiques

2.3.1 Caractérisation électrochimique du complexe

Le voltammogramme cyclique du complexe **13**(Br) a été enregistré sur électrode de carbone vitreux dans le DMF en présence de l'électrolyte support $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (Figure 109). En réduction, deux vagues irréversibles mono-électroniques^f sont observées à $-1,00$ V et à $-1,30$ V vs Ag/AgCl. Les vagues anodiques correspondantes sont observées sur le balayage retour à $-0,46$ V et $-0,23$ V vs Ag/AgCl. Un processus d'oxydation irréversible est observé à $0,56$ V vs Ag/AgCl.

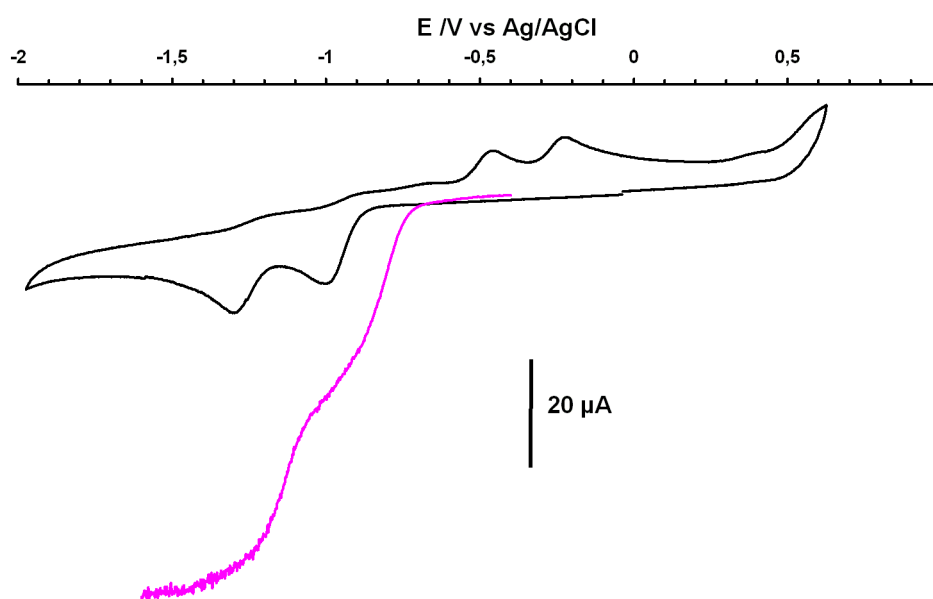


Figure 109 : voltammogrammes cyclique (courbe noire) et linéaire sur électrode tournante (courbe rose, vitesse de rotation = $2000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, surface de l'électrode = $0,03 \text{ cm}^2$, vitesse de balayage = $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) du complexe **13**(Br) ($1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) enregistré dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

2.3.2 Mise en évidence de l'activité électrocatalytique par voltammétrie cyclique

Le complexe **13**(Br) ne catalyse pas la réduction de l'acide faible Et_3NH^+ en hydrogène. En revanche, des ajouts de quantités croissantes de l'acide plus fort CF_3COOH ($\text{pK}_a = 4,1$ et E°_{HA}

^f Des expériences de voltammétrie linéaire sur électrode tournante associées à des électrolyses complètes de quantités connues du complexe à $-1,07$ V ($1 \text{ e}^-/\text{complexe}$) puis à $-1,35$ V ($1,2 \text{ e}^-/\text{complexe}$) vs Ag/AgCl mettent en évidence le caractère mono-électronique de chacune des deux vagues cathodiques successives observées.

= $-0,48$ V vs Ag/AgCl dans le DMF) à des solutions électrolytiques du composé **13(Br)** dans le DMF entraîne l'apparition d'une vague catalytique en réduction sur les voltammogrammes cycliques enregistrés (Figure 110) à $-1,30$ V vs Ag/AgCl. La surtension correspondant à ce potentiel d'électrocatalyse est alors de 820 mV. Cette valeur reste dans la gamme des surtensions observées pour la catalyse de production d'hydrogène effectuée par les complexes Ni-Ru (660-870 mV) décrits au Chapitre 2.

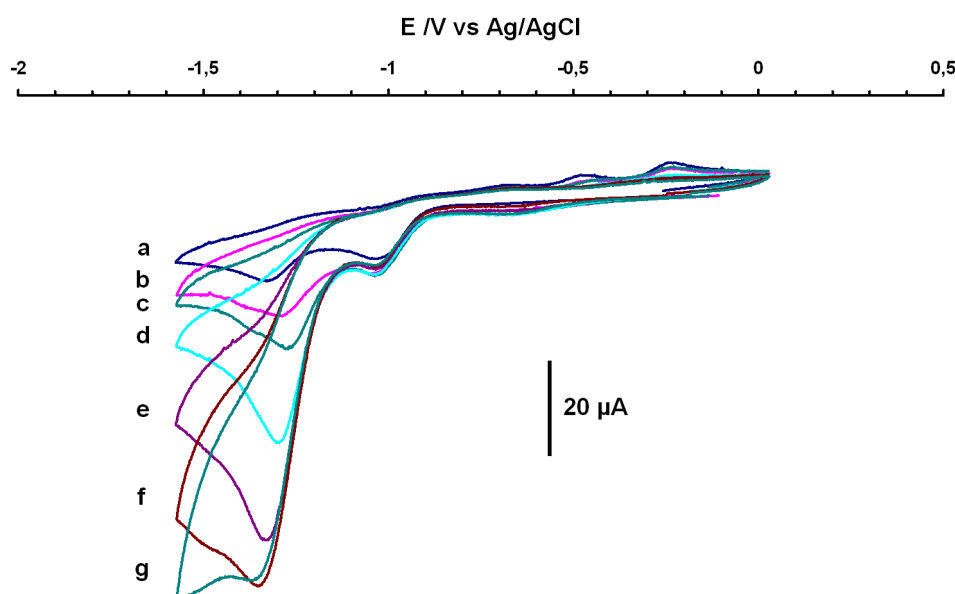


Figure 110 : voltammogrammes cycliques de **13(Br) ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide CF_3COOH (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 5 éq ; f) 7 éq ; g) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}**

L'ajout de l'acide fort trifluoroacétique modifie les autres vagues caractéristiques du complexe décrites au paragraphe précédent. L'ajout du premier équivalent d'acide entraîne une légère augmentation de l'intensité de la première vague cathodique à $-1,07$ V vs Ag/AgCl. La vague catalytique observée se développe ensuite à un potentiel légèrement plus positif que celui de la deuxième vague cathodique irréversible initiale du complexe seul. Les vagues anodiques observées initialement sur le balayage retour disparaissent progressivement lors des ajouts d'acide.

2.3.3 Production électrocatalytique d'hydrogène

Pour confirmer que la vague électrocatalytique observée en voltammétrie cyclique correspond bien à la production d'hydrogène et afin d'évaluer la stabilité du catalyseur en solution, nous

avons classiquement effectué une expérience d'électrolyse à potentiel contrôlé couplée à la mesure du volume de gaz produit.

L'électrolyse à $-1,30$ V vs Ag/AgCl de $7 \mu\text{mol}$ du complexe **13**(Br) dans le DMF sur nappe de mercure en présence de $700 \mu\text{mol}$ de CF_3COOH montre que $21,4$ C sont consommés en 4h (Figure 111). Le seul gaz détecté par analyse en CPG est H_2 . Au cours des 4 h d'électrolyse, un volume de $2,5$ mL d'hydrogène est dégagé. Au cours de cette expérience, $15,8$ cycles catalytiques ont été effectués. On en déduit que seul 32% de l'acide a été consommé avec un rendement faradique de 94% . La faible conversion observée peut être liée à la dégradation du complexe en solution qui se traduit par une décoloration importante de la solution observée au bout de 2 h 30 d'expérience.

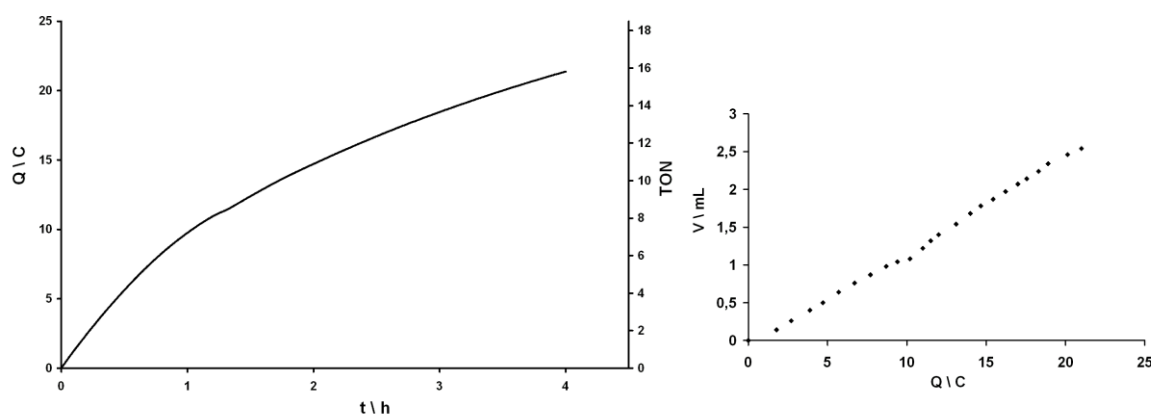


Figure 111 : électrolyse à $-1,30$ V vs Ag/AgCl d'une solution de CF_3COOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF (7 mL) sur nappe de mercure ($\sim 1,23 \text{ cm}^2$) en présence de **13(Br) (1 mmol.L^{-1}). 1 turnover correspond à $1,35$ C. Le volume d'hydrogène produit en fonction de la charge est représenté sur le graphe de droite.**

Dans les conditions de l'électrolyse effectuée, le complexe **13**(Br) a une vitesse initiale (TOF_0) de $7,2 \text{ h}^{-1}$ et une fréquence de cycle égale à 4 h^{-1} sur les 4 h de l'expérience. Ces performances sont comparables à celles obtenues avec le complexe **2**(PF_6), Chapitre 2).

3 $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCpCO}]^+$: un des premiers modèles Ni-Fe fonctionnel

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, plusieurs complexes dinucléaires Ni-Fe ont été décrits comme modèles du site actif des hydrogénases NiFe. Les composés décrits par Tatsumi et coll. possédant les ligands CO et CN^- , présents au site actif de l'enzyme, souffrent d'une

instabilité en solution : ^{73, 83} ceci exclut toute application en catalyse. Aucune activité catalytique de production d'hydrogène n'avait été décrite jusqu'alors pour les autres modèles Ni-Fe possédant des ligands multidentates stabilisateurs, excepté le travail de Rauchfuss et coll. publié en mai 2009, au cours de la rédaction de ce mémoire.¹¹⁷

Nous avons donc envisagé la synthèse d'autres complexes dinucléaires Ni-Fe possédant des ligands chélatants susceptibles de les rendre plus robustes. Avec pour objectif la synthèse du complexe **14**⁺ incorporant les ligands carbonyles et cyanures présents au site actif de l'enzyme (Figure 112), le complexe [Ni(N₂S₂)] a été mis en réaction avec le complexe [Fe(CO)₃(CN)₂Br]⁺.⁷⁵ Cependant, la réaction conduit à un mélange de produits et le complexe **14**⁺ n'a pas pu être isolé et caractérisé.

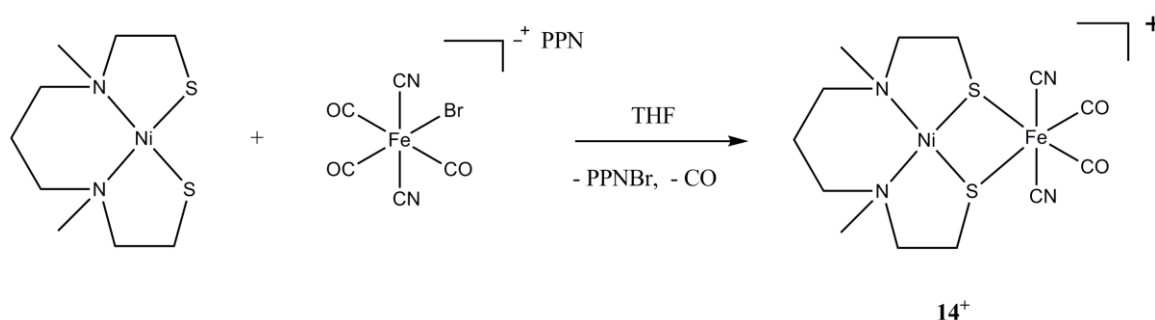


Figure 112 : voie de synthèse du complexe dinucléaire Ni-Fe **14⁺**

Alternativement, nous avons essayé de préparer le complexe **15** (Figure 113). Dans celui-ci, le nickel est coordonné par le ligand xbsms²⁻ et la sphère de coordination du fer comporte également un ligand chélatant, de type diphosphine. Les phosphines aliphatiques sont souvent utilisées dans la modélisation des sites actifs des hydrogénases, notamment des hydrogénases FeFe, comme substitués aux ligands cyanures présents au site actif.¹⁷⁰ Trois voies de synthèse différentes ont été mises en œuvre mais aucune n'a pour l'instant permis d'isoler et de caractériser le composé-cible.

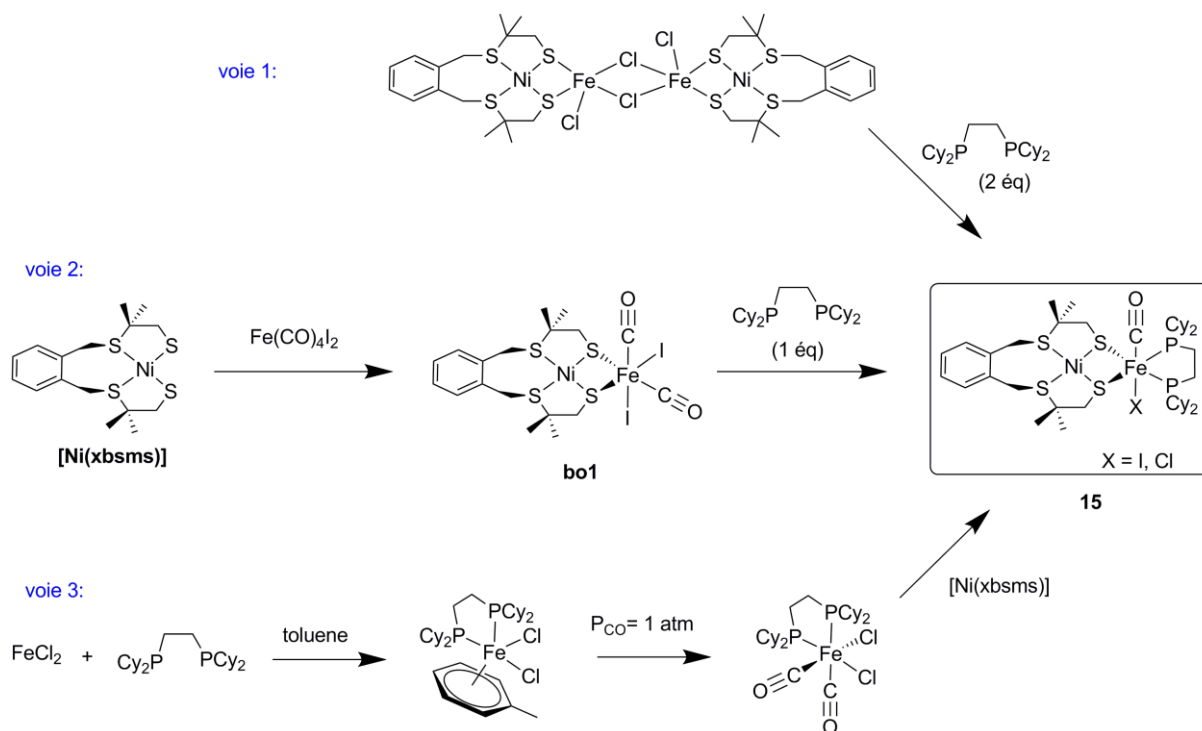


Figure 113 : voies de synthèse envisagées pour la préparation du complexe dinucléaire Ni-Fe 15

Enfin, pour réussir à obtenir un composé Ni-Fe susceptible d'être isolé et caractérisé, nous avons donc choisi d'incorporer au complexe visé le ligand Cp^- qui limite le nombre de positions labiles sur l'atome de fer en occupant trois positions de coordination.

3.1 Les complexes incorporant le motif $\{\text{Ni}(\mu\text{-RS})_2\text{FeCp}\}$

3.1.1 Le motif fer(II)-cyclopentadiényle

Plusieurs modèles structuraux du site actif des hydrogénases NiFe incorporent le motif $\{\text{FeCp}\}^+$ (Chapitre 1, Figure 11 page 28). Ces composés sont thermiquement plus stables que les complexes possédant des motifs fer-cyanocarbonyle mais aucune activité catalytique de production d'hydrogène n'a été décrite pour ces modèles structuraux.

De plus, ce motif est présent dans des composés mononucléaires capables de stabiliser des hydrures ou des molécules d'hydrogène comme dans les complexes $[\text{FeH}_2\text{Cp}((^i\text{Pr})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(^i\text{Pr})_2)]^+$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2)\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]^+$.¹¹⁹ Cette propriété est intéressante quant à l'activité de production d'hydrogène recherchée. Nous avons donc envisagé la synthèse de deux complexes dinucléaires possédant un ion nickel en environnement soufré relié à un motif organométallique comportant le fragment $\{\text{FeCp}\}^+$ et des ligands carbonyles observés au site actif de l'enzyme.

3.1.2 Synthèse et caractérisations spectroscopiques

Le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2](\text{BF}_4)$ (**17**(BF_4)) est obtenu par réaction des complexes $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ et $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{thf})](\text{BF}_4)$ (**16**(BF_4))¹⁷¹ dans CH_2Cl_2 avec un bon rendement (Figure 114) en quelques minutes.

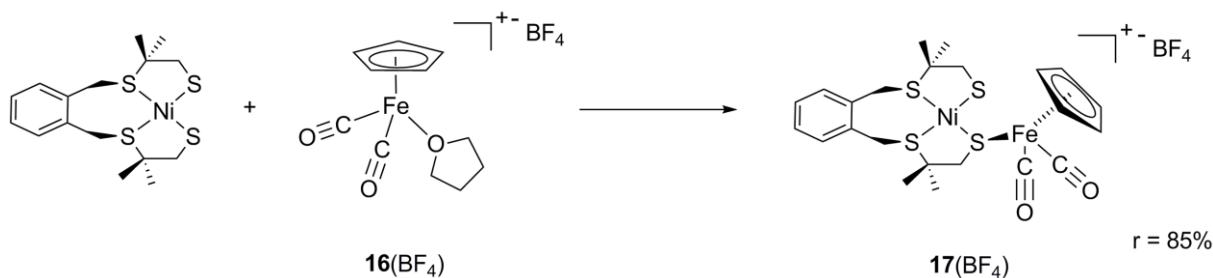


Figure 114 : synthèse du complexe dinucléaire Ni-Fe **17**(BF_4)

Le spectre infra-rouge de **17**(BF_4) dans CH_2Cl_2 présente deux bandes carbonyles à 2006 et 2054 cm^{-1} , différentes de celles du précurseur **16**(BF_4) observées à 2025 et 2072 cm^{-1} . La spectrométrie de masse confirme la formation du cation $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$ (**17**⁺) à $m/z = 579$ (70%) ; les produits de fragmentation $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCpCO}]^+$ et $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}]^+$ sont également observés à $m/z = 551$ (8%) et 523 (100%) respectivement. Le ligand thf lié au fer dans **16**(BF_4) a été remplacé par un des thiolates du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$. L'interprétation des signaux du spectre RMN ^1H de ce composé confirme la coordination d'un seul soufre au complexe de fer.

Cependant, en laissant le milieu réactionnel sous agitation, une dégradation du complexe **17**(BF_4) par perte des ligands carbonyles est observée en quelques jours. Un suivi infrarouge de cette décomposition peut être effectué. Le complexe monocarbonylé **18**(BF_4) (Figure 115) dans lequel le fer du motif $\{\text{FeCpCO}\}^+$ est coordonné par les deux ligands thiolate du métallo-ligand $\text{Ni}(\text{xbsms})$ est obtenu transitoirement ($\nu_{\text{CO}} = 1946\text{ cm}^{-1}$).

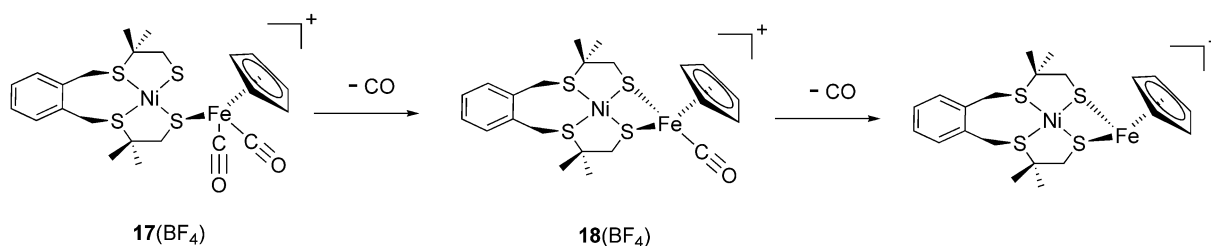


Figure 115 : dégradation du complexe **17**(BF_4) par décarbonylation

La disparition totale des bandes carbonyles est ensuite constatée et l'isolation du produit final de dégradation n'a pas pu être effectuée. Le complexe intermédiaire **18**(BF₄) peut cependant être isolé par cristallisation (paragraphe suivant). Un seul pic à $m/z = 551$ est observé sur le spectre de masse des cristaux obtenus, confirmant son caractère monocarbonylé.

La synthèse d'un complexe incorporant le motif {Ni(μ -RS)₂FeCp} a également été effectuée, selon le même mode opératoire que pour la synthèse de **18**(BF₄), à partir du complexe [Ni(N₂S₂)]. Dans ce cas, le produit obtenu est un complexe trinuéaire (**19**(BF₄)₂, Figure 116) dans lequel chacun des deux motifs {FeCp(CO)₂}⁺ sont coordonnés par un ligand thiolate du métallo-ligand Ni(N₂S₂).

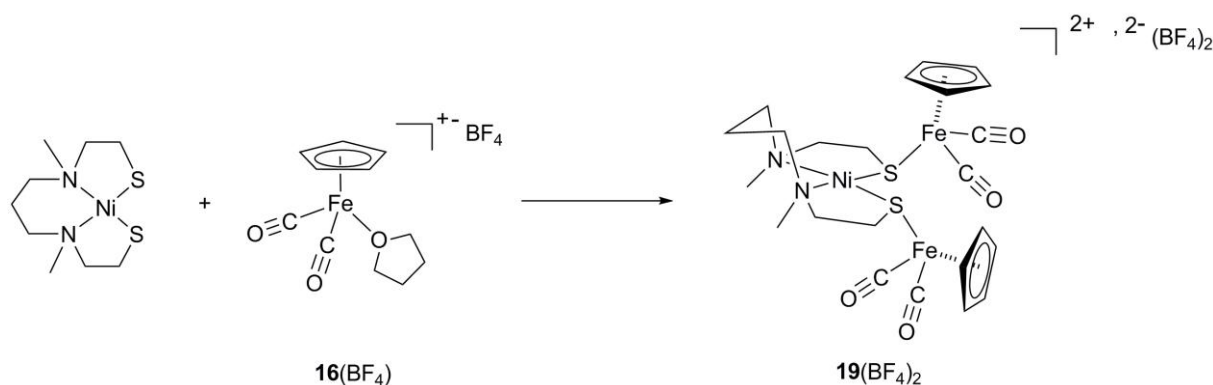


Figure 116 : synthèse du complexe trinuéaire Ni-Fe **19**(BF₄)

Le complexe trinuéaire [Ni(N₂S₂)(FeCp(CO)₂)₂](BF₄)₂ (**19**(BF₄)₂) a été caractérisé en spectrométrie de masse avec les bonnes répartitions isotopiques. Le pic moléculaire est détecté à $m/z = 720$ ({[**19**](BF₄)}⁺, 5%) avec celui d'un produit de fragmentation correspondant à la perte d'un ligand carbonyle ($m/z = 691$, {[**19**-CO](BF₄)}⁺ (100%). Les produits dinuéaires de fragmentation du pic moléculaire [Ni(N₂S₂)FeCp(CO)₂]⁺, [Ni(N₂S₂)FeCp(CO)]⁺ et [Ni(N₂S₂)FeCp]⁺ sont détectés à $m/z = 455$ (70%), 427 (100%) et 399 (70%) respectivement. L'ion complexe dinuéaire [Ni(N₂S₂)FeCp(CO)₂]⁺ est également détecté à $m/z = 455$ (100%) par fragmentation ultérieure (MS-MS) du composé trinuéaire {[**19**-CO](BF₄)}⁺.

3.1.3 Caractérisation structurale des composés **18**⁺ et **19**²⁺

Des monocristaux du composé **18**(BF₄)·CH₂Cl₂ ont été obtenus par diffusion de diéthyléther dans une solution dans CH₂Cl₂ du complexe [Ni(xbsms)FeCp(CO)₂](BF₄) (**17**(BF₄)). Ainsi **18**(BF₄) se forme progressivement par décarbonylation de **17**(BF₄) et le processus de

cristallisation bloque l'évolution de ce dernier. Dans la structure obtenue (Figure 117), le fer ne possède plus, en effet, qu'un seul des deux ligands carbonyles initiaux : il est coordonné par le second ligand thiolate et forme ainsi le motif papillon $\{\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}\}$ présent au site actif de l'hydrogénase NiFe. L'arrangement structural à l'état solide est identique à celui observé pour le composé analogue $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}(\text{CO})]^+$ (3^+) : 18^+ appartient également à la classe structurale III définie au Chapitre 2.

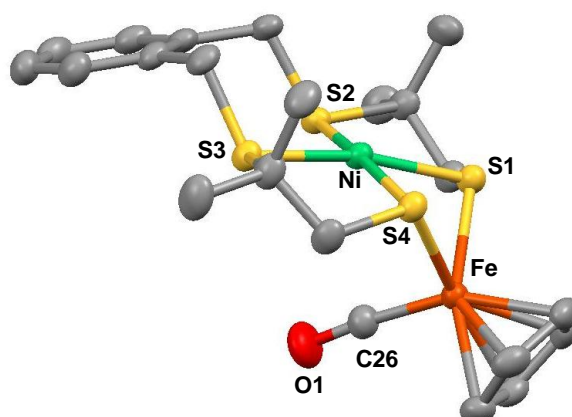


Figure 117 : structure cristallographique de l'ion complexe 18^+

Des monocristaux de $19(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ont été obtenus par diffusion de diéthyléther dans une solution du complexe ($19(\text{BF}_4)_2$) dans CH_2Cl_2 . La structure obtenue (Figure 118) a mis en évidence la formation d'un complexe trinucéaire dans lequel chacune des deux fonctions thiolate du métal-ligand $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)$ coordine un motif $\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}^+$.

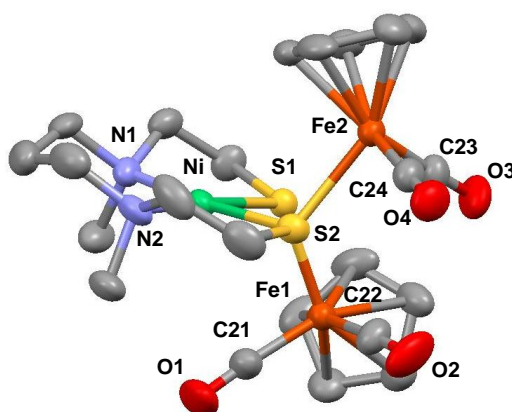


Figure 118 : structure cristallographique de l'ion complexe 19^{2+}

Ainsi, parmi les complexes décrits ci-dessus et dans la littérature^{69, 70} incorporant un ion nickel(II) en environnement soufré et le motif $\{\text{FeCp}\}^+$, nous pouvons observer plusieurs types de coordination du motif $\{\text{FeCp}\}^+$ (Figure 119).

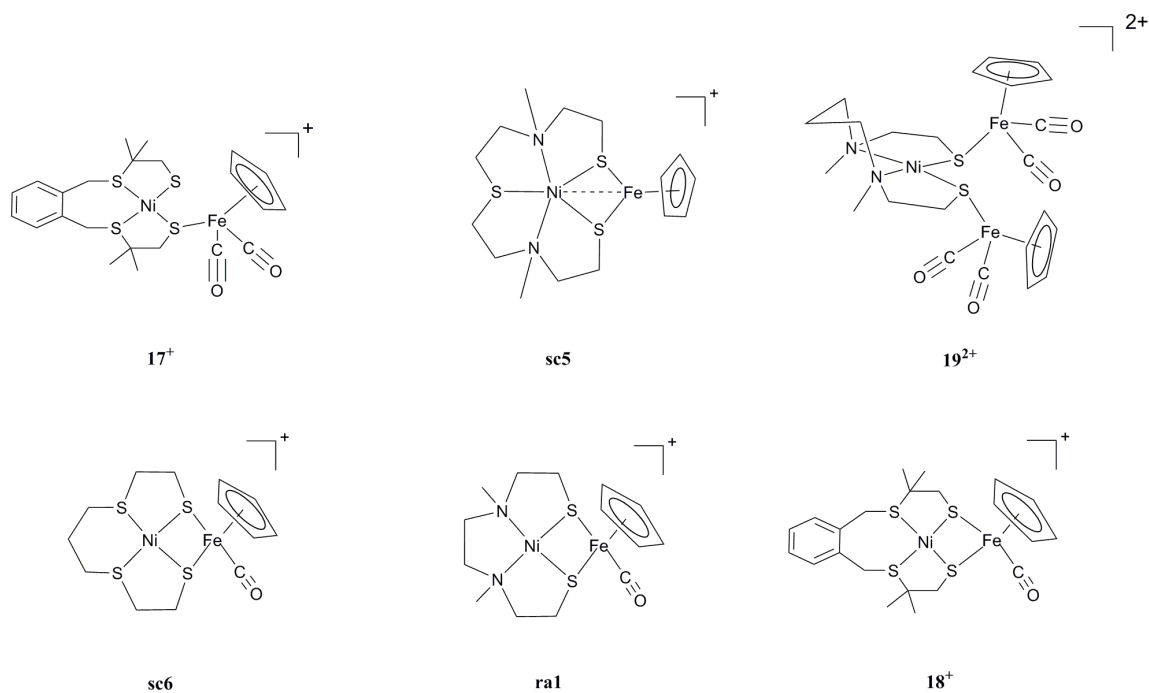


Figure 119 : différents modes de coordination du motif $\{\text{FeCp}(\text{CO})_x\}^+$ $x=0, 1$ ou 2 relié à un complexe de nickel en environnement soufré observés dans les composés décrits par Rauchfuss et coll., Schröder et coll. ou obtenus au laboratoire

Dans le complexe 17^+ , le motif $\{\text{FeCp}\}^+$ est relié au métallo-ligand $\text{Ni}(\text{xbsms})$ par l'intermédiaire d'un seul pont thiolate ; le fer possède alors deux ligands carbonyles. Dans les complexes $sc6$, $ra1$ et 18^+ , les deux ions métalliques sont reliés par deux ponts thiolate et un seul ligand carbonyle complète la sphère de coordination du fer. Dans le composé trinucéaire 19^{2+} chacune des fonctions thiolate du métallo-ligand $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)$ coordinent un motif $\{\text{FeCp}\}^+$ dans lequel deux ligands carbonyles sont coordonnés au fer. Enfin, le composé $sc5$ possède un site de coordination vacant sur le fer.^s

On voit donc que la nature de la sphère de coordination du fer est sous le contrôle de la nature du ligand du nickel. Les conditions réactionnelles sont aussi à prendre en compte et peuvent induire la décarbonylation de ces composés. Tous ces composés possèdent ainsi des sites de coordination vacants ou potentiellement labiles sur le fer et sont donc susceptibles d'avoir une réactivité intéressante en production d'hydrogène. La caractérisation électrochimique et l'évaluation des propriétés électrocatalytiques effectuées sur les cristaux du composé 18^+ sont présentées dans le paragraphe suivant. Dans des travaux futurs, il serait également intéressant d'étudier les propriétés électrocatalytiques de production d'hydrogène

^s La structure électronique de ce composé n'est pour l'instant pas décrite avec précision.

du composé trinuéculaire $\mathbf{19}^{2+}$ et de les comparer notamment aux complexes trinuécléaires Ni₂Fe **se2** et NiFe₂ **sc7** présentés au Chapitre 1 (Figure 25 page 50).

3.1.4 Propriétés électrocatalytiques

3.1.4.1 Caractérisation électrochimique

Le voltammogramme cyclique du complexe $\mathbf{18}(\text{BF}_4)$ a été enregistré sur électrode de carbone vitreux dans le DMF en présence de l'électrolyte support n-Bu₄NBF₄ (Figure 120). En réduction, trois vagues irréversibles principales sont observées à $-0,90$ V, $-1,19$ V et à $-1,48$ V vs Ag/AgCl. La réversibilité de la première de ces trois vagues est obtenue en arrêtant le balayage aller juste après celle-ci (spectre rose, Figure 120). Deux vagues anodiques correspondant à l'oxydation d'espèces formées au niveau des deux autres vagues cathodiques sont observées sur le balayage retour à $-0,40$ V et $-0,63$ V vs Ag/AgCl.

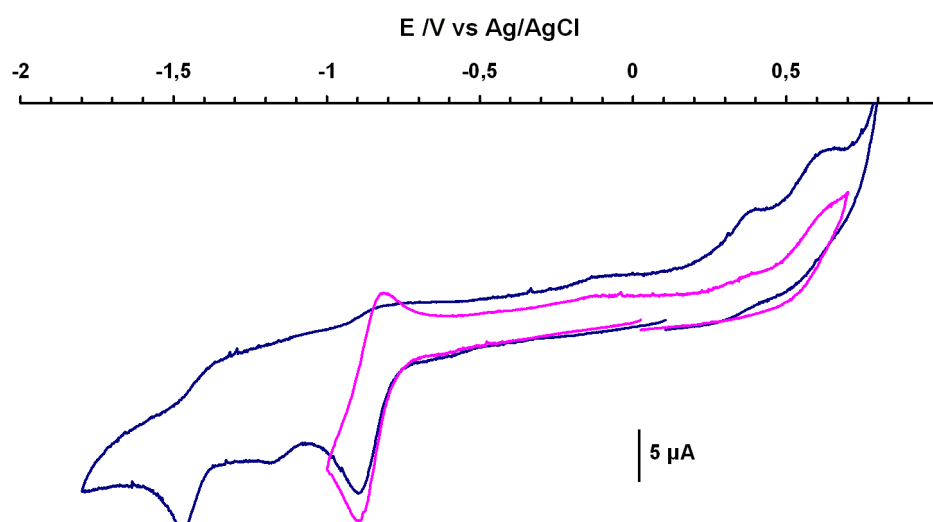


Figure 120 : voltammogramme cyclique du complexe $\mathbf{18}(\text{BF}_4)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) enregistré dans une solution de n-Bu₄NBF₄ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

3.1.4.2 Mise en évidence de l'activité catalytique par voltammétrie cyclique

Comme dans le cas du complexe Ni-Mn, le complexe Ni-Fe $\mathbf{18}^+$ ne catalyse pas la réduction de l'acide faible Et₃NH⁺ en hydrogène. Plusieurs acides plus forts ont donc été testés. L'utilisation de l'acide *p*-toluènesulfonique, de l'acide sulfurique ou du pyridinium ($\text{pK}_a = 2,6 ; 3$ et $3,3$ respectivement dans le DMF) comme source de protons ne donne pas lieu à l'observation d'une catalyse de production d'hydrogène par le complexe $\mathbf{18}^+$. En revanche,

des ajouts de quantités croissantes de l'acide CF_3COOH ($\text{p}K_a = 4,1$ et $E^\circ_{\text{HA}} = -0,48 \text{ V}$ vs Ag/AgCl dans le DMF) à des solutions électrolytiques du composé $\mathbf{18}(\text{BF}_4)$ dans le DMF entraîne l'apparition d'une vague catalytique à $-1,24 \text{ V}$ vs Ag/AgCl sur les voltammogrammes cycliques enregistrés (Figure 121). L'ajout du premier équivalent d'acide entraîne une augmentation de l'intensité de la vague cathodique irréversible à $-0,90 \text{ V}$ et l'apparition d'une nouvelle vague catalytique à $-1,30 \text{ V}$ vs Ag/AgCl . L'ajout du deuxième équivalent d'acide entraîne l'apparition d'un deuxième processus catalytique à $-1,20 \text{ V}$ vs Ag/AgCl . Les deux processus catalytiques fusionnent lors des ajouts suivants d'acide. Des vagues anodiques apparaissent à $-0,52 \text{ V}$ et $-0,03 \text{ V}$ vs Ag/AgCl .

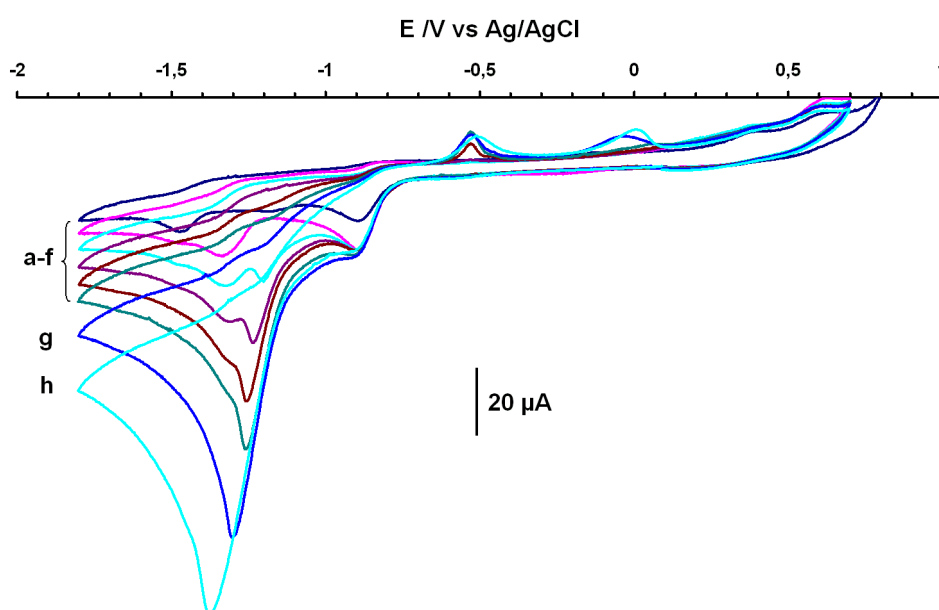


Figure 121 : voltammogrammes cycliques de $\mathbf{18}(\text{BF}_4)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide CF_3COOH (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 2 éq ; d) 3 éq ; e) 4 éq ; f) 5 éq ; g) 7 éq ; h) 8 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

La surtension correspondant au potentiel d'électrocatalyse observé est de 760 mV . Cette valeur est inférieure de 110 mV à la surtension observée pour la catalyse de production d'hydrogène effectuée par le complexe Ni-Ru analogue, $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}(\text{CO})]^+$ qui était de 870 mV . La substitution de l'atome de ruthénium par un atome de fer a donc entraîné une amélioration de la surtension nécessaire à la production d'hydrogène.

3.1.4.3 Production d'hydrogène par électrolyse à potentiel contrôlé

Pour confirmer que la vague électrocatalytique observée en voltammétrie cyclique correspond bien à la production d'hydrogène et afin d'évaluer la stabilité de ce catalyseur Ni-Fe en solution, nous avons effectué une expérience d'électrolyse à potentiel contrôlé couplée à la mesure du volume de gaz produit.

L'électrolyse à $-1,3$ V vs Ag/AgCl de $7 \mu\text{mol}$ du complexe $\mathbf{18}^+$ dans le DMF sur nappe de mercure en présence de $700 \mu\text{mol}$ de CF_3COOH montre que $48,6$ C sont consommés en 4 h (Figure 122). L'analyse par CPG du gaz formé révèle que H_2 est le seul gaz dégagé. Au bout de 4 h d'électrolyse, un volume de $3,35$ mL d'hydrogène est dégagé. Au cours de cette expérience, 36 cycles catalytiques ont été effectués. On en déduit que 72% de l'acide a été consommé avec un rendement faradique de 70% .

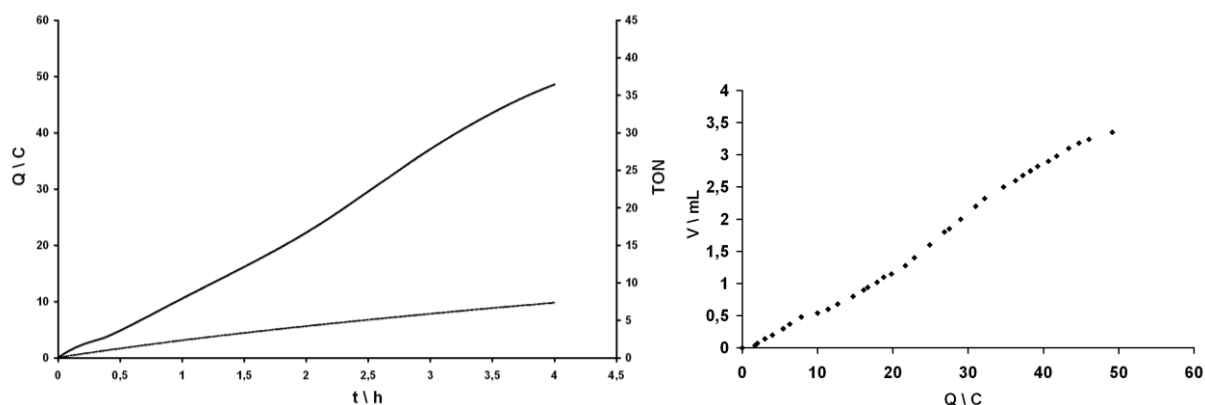


Figure 122 : électrolyse à $-1,30$ V vs Ag/AgCl d'une solution de CF_3COOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF (7 mL) sur nappe de mercure ($\sim 1,23 \text{ cm}^2$) en l'absence et en présence de $\mathbf{18}(\text{BF}_4)$ (1 mmol.L^{-1}). 1 turnover correspond à $1,35$ C. Le volume d'hydrogène produit en fonction de la charge est représenté sur le graphe de droite.

Dans les conditions de l'électrolyse effectuée, le complexe $\mathbf{18}(\text{BF}_4)$ a une vitesse initiale (TOF_0) de $7,8 \text{ h}^{-1}$ et une fréquence de cycle égale à 9 h^{-1} sur les 4 h de l'expérience. Ces performances sont meilleures que toutes celles obtenues avec les catalyseurs Ni-Ru décrits au chapitre précédent.

Ce résultat valide la stratégie consistant à synthétiser des modèles contenant les deux métaux présents au site actif de l'hydrogénase mais possédant des ligands chélatants assurant une stabilité accrue du complexe en solution permettant d'observer une activité catalytique dans les conditions ambiantes.

4 Discussion

4.1 Performances catalytiques

Les données rassemblées dans la Figure 123 et le Tableau 21 permettent de comparer les performances des deux nouveaux composés actifs en catalyse de production d'hydrogène à celles des catalyseurs Ni-Ru décrits dans les chapitres précédents.

La Figure 123 rend compte des vitesses catalytiques observées en voltammétrie cyclique pour les deux composés dinucléaires Ni-Mn et Ni-Fe synthétisés ainsi que pour leur précurseur mononucléaire commun à base de nickel. Pour le complexe Ni-Fe **18**⁺, le ratio i_c/i_p évolue linéairement en fonction du nombre d'équivalents d'acide trifluoroacétique ajoutés. La vitesse de catalyse atteinte par le complexe **18**(BF₄) est comparable à celle du catalyseur Ni-Ru le plus rapide, **2**(PF₆) : pour ces deux composés, le ratio i_c/i_p à dix équivalents d'ajoutés est de l'ordre de 11. Pour le catalyseur Ni-Mn **13**⁺ en revanche, le ratio i_c/i_p n'est pas proportionnel au nombre d'équivalents d'acide trifluoroacétique ajoutés. A partir de sept équivalents d'acide ajoutés, l'intensité du pic catalytique n'augmente plus. Le catalyseur n'est plus assez rapide pour consommer tout l'acide présent dans la couche de diffusion à proximité de l'électrode et la vitesse de catalyse atteint un plateau. Cela peut également venir d'une décomposition au cours de la catalyse (élimination des ligands carbonyle).

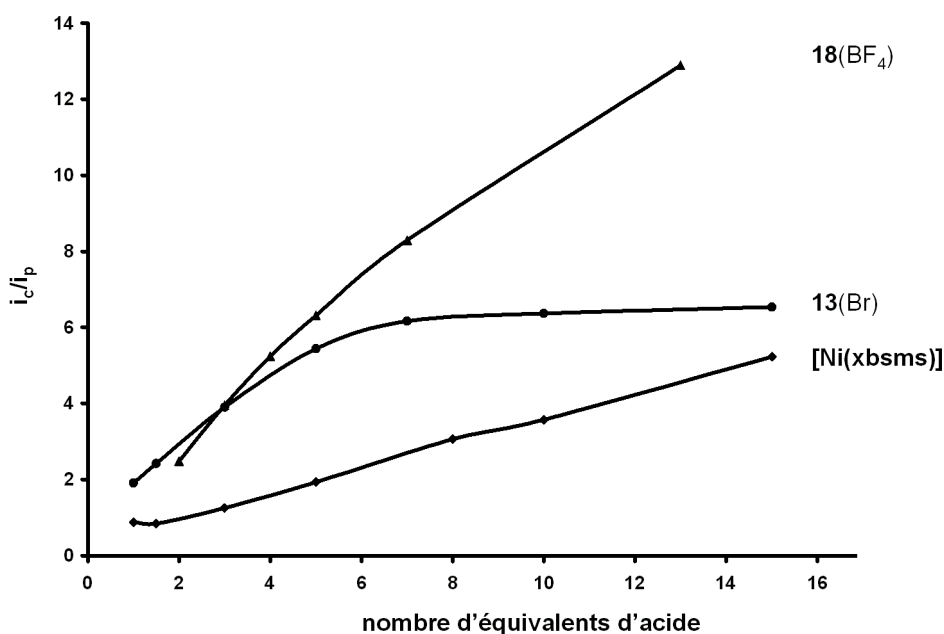


Figure 123 : évolution du rapport i_c/i_p entre l'intensité du courant du pic catalytique i_c et l'intensité du courant d'une vague monoélectronique i_p en fonction du nombre d'équivalents de CF₃COOH ajoutés pour les complexes Ni-Mn **13**(Br), Ni-Fe **18**(BF₄) et le complexe [Ni(xbsms)]

Parmi les différents composés dinucléaires décrits, le complexe Ni-Fe **18**⁺ est celui qui possède les meilleures performances catalytiques. Sa vitesse initiale (TOF₀) est du même ordre de grandeur que les catalyseurs Ni-Ru incorporant les ligands Cp⁻ (**2**(PF₆)) ou HMB (**10**(OTf)₂) mais reste inférieure à celle des composés possédant le ligand Cp*⁻ (**6**(PF₆)). Parmi tous les catalyseurs décrits dans ce travail de thèse, il effectue l'un des plus grands nombres de cycles catalytiques (27,4 en 3 h) lors d'expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé.

		Electrolyse à potentiel contrôlé			
		surtension	TON total (3 h)	TOF (h ⁻¹)	TOF ₀ (h ⁻¹)
[Ni(xbsms)RuCp(dmsO)](PF ₆)	2 (PF ₆)	660 mV	13	4,3	7
[Ni(xbsms)RuCp(CO)](PF ₆)	3 (PF ₆)	870 mV	15,8	5,3	6,7
[Ni(xbsms)RuCp [*] (CH ₃ CN)](PF ₆)	6 (PF ₆)	620 mV	27,8	9,3	11,1
[Ni(xbsms)RuCp [*] (O ₂)](PF ₆)	8 (PF ₆)	740 mV	19,8	6,6	13,4
[Ni(xbsms)RuCp [*] (CO)](PF ₆)	7 (PF ₆)	820 mV	6,6	2,2	2,9
[Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl]Cl	9 (Cl)	810 mV	13,2	4,4	4,4
[Ni(xbsms)Ru(HMB)X](OTf) ₂	10 (OTf) ₂	800 mV	23,5	7,8	7
[Ni(xbsms)Mn(CO) ₃ (H ₂ O)](Br)	13 (Br)	820 mV	13,7	4,6	7,2
[Ni(xbsms)FeCp(CO)](BF ₄)	18 (BF ₄)	760 mV	27,4	9,1	7,8

Tableau 21 : propriétés électrocatalytiques de production d'hydrogène des complexes **13(Br) et **18**(BF₄), ainsi que des catalyseurs Ni-Ru décrits au Chapitre 2.**

Les surtensions indiquées sont calculées à partir de la valeur de E_{her} en présence de 3 équivalents de l'acide AH utilisé et de la valeur tabulée du potentiel standard du couple AH/H₂ dans le DMF.

La Figure 124 met en évidence les deux tendances observées parmi les différents catalyseurs synthétisés au laboratoire. Le complexe Ni-Mn **13**⁺ présente une activité catalytique comparable à celle du complexe **2**⁺ : malgré une vitesse initiale de catalyse supérieure à celle des complexes possédant des ligands de type arène, la stabilité en solution de ce composé est limitée. Sa dégradation progressive est observée sur les 3 h de l'expérience. L'activité du complexe Ni-Fe **18**(BF₄) en revanche, est légèrement supérieure à celle des composés renfermant les ligands *p*-cymène et HMB. Il maintient son activité catalytique initiale tout au long de l'expérience d'électrolyse et effectue un nombre beaucoup plus élevé de cycles catalytiques.

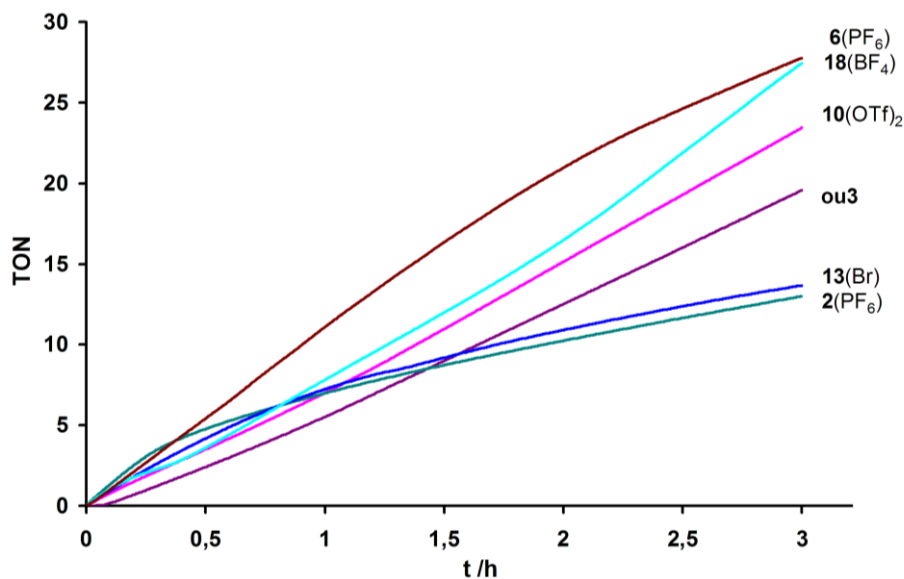


Figure 124 : évolution du nombre de cycles catalytiques en fonction du temps lors d'une électrolyse sur nappe de mercure ($\sim 1,23 \text{ cm}^2$) pour les complexes $2(\text{PF}_6)$, $6(\text{PF}_6)$, $10(\text{OTf})_2$ et le complexe ou3 à $-1,60 \text{ V vs Ag/AgCl}$, ainsi que pour les complexes $13(\text{Br})$ et $18(\text{BF}_4)$ à $-1,30 \text{ V vs Ag/AgCl}$ dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le DMF, en présence de 100 équivalents ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) d'un donneur de protons (Et_3NH^+ pour $2(\text{PF}_6)$, $6(\text{PF}_6)$, $10(\text{OTf})_2$ et le complexe ou3 et CF_3COOH pour $13(\text{Br})$ et $18(\text{BF}_4)$).

4.2 Mécanisme catalytique

Dans le cas du composé Ni-Mn 13^+ , la vague catalytique est observée au niveau de la seconde étape de réduction. Le mécanisme catalytique est donc probablement très semblable à ce qui a été proposé pour les composés de type Ni-Ru(HMB) avec la formation d'une liaison Ni-Mn dans l'état réduit. La protonation de cette liaison conduit alors à un intermédiaire hydrure pontant. Cette réactivité a été récemment illustrée par le groupe de Rauchfuss¹¹⁷ dans le cas d'un dérivé Ni-Fe initialement décrit par le groupe de Schröder⁶⁹ et possédant une liaison métal-métal. Cependant, à la différence de ce qui a été décrit pour les composés Ni-Ru, l'hydrogène est directement produit à partir de cet intermédiaire, sans étape de réduction supplémentaire, soit par protonation directe du dérivé hydrure (l'acide utilisé est relativement fort), soit par élimination réductrice à partir de deux dérivés hydrure.

En ce qui concerne le dérivé Ni-Fe 18^+ , la forme compliquée des voltammogrammes cycliques enregistrés en présence d'acide et l'observation de deux vagues catalytiques distinctes aux faibles rapports acide/catalyseur indique une riche réactivité. L'absence de site de coordination vacant sur le complexe original implique probablement une étape de

décarbonylation du composé, induite par l'ajout d'acide. Le passage par un intermédiaire de type acyle renfermant le motif $\{\text{Fe-CH=O}\}$ est à envisager (Figure 125). Des études DFT préliminaires ont été menées en collaboration avec le groupe de Martin Field. Elles supportent l'hypothèse de la formation d'un tel dérivé lors de la protonation du dérivé réduit **18**. La réactivité de ce composé est en cours d'étude. Une étape de β -élimination à partir de cet intermédiaire acyle pourrait générer un hydrure en même temps que l'élimination du ligand carbonyle.

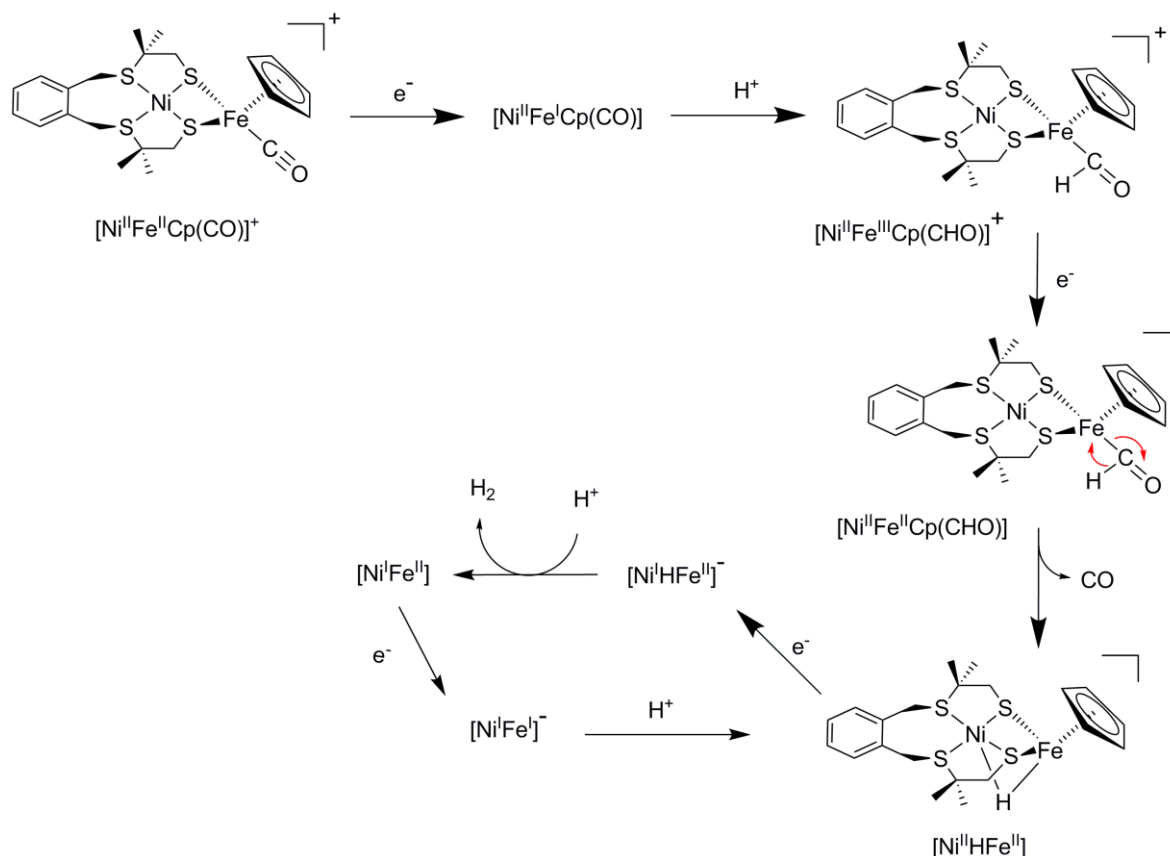


Figure 125 : schéma réactionnel proposé pour la production d'hydrogène catalysée par **18**⁺

5 Conclusion

Avec la caractérisation de deux catalyseurs bio-inspirés présentant une forte activité de production d'hydrogène, l'étude de modèles des hydrogénases NiFe ne comportant que des métaux de la première série de transition a donc porté ses fruits. Ces résultats s'appuient évidemment sur l'expertise accumulée lors de l'étude des composés Ni-Ru. Très récemment, l'équipe de Rauchfuss a évalué par électrochimie l'activité catalytique du dérivé hydrure¹¹⁷ obtenu à partir du complexe $\text{Ni}(\mu\text{-S}_2)\text{Fe}$ **sc2** décrit en 2005 par Schröder et coll. possédant

une sphère de coordination S_2P_2 autour du nickel.⁶⁹ La catalyse de réduction de CF_3COOH par le dérivé hydruure $Ni(\mu-S)_2(\mu-H)Fe$ décrite par l'équipe de Rauchfuss est observée avec une surtension élevée de l'ordre de 1 V. Cependant, aucune indication n'est donnée sur la stabilité de ce catalyseur au cours de la catalyse (aucune expérience d'électrolyse à potentiel contrôlé n'a été effectuée). Avec trois ligands carbonyle coordonnés à l'atome de fer, il est probable que ce catalyseur, à l'instar de **13**⁺, se décompose rapidement dans des conditions de catalyse. L'étude du composé **18**⁺ et son excellente stabilité confirment et justifient l'utilisation de ligands chélatants autour de l'atome de fer, comme de l'atome de nickel. Ces considérations seront à prendre en compte pour la conception de la future génération de catalyseurs Ni-Fe bio-inspirés de la structure des hydrogénases.

Conclusions et Perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était la synthèse et l'étude des propriétés catalytiques de nouveaux électrocatalyseurs de production d'hydrogène, modèles fonctionnels du site actif des hydrogénases NiFe.

Dans un premier temps, trois familles de complexes dinucléaires Ni-Ru, comportant 11 composés originaux, ont été préparées. Les premiers catalyseurs Ni-Ru étudiés précédemment au laboratoire possédaient des surtensions importantes pour la production d'hydrogène comprises entre 800 et 900 mV. Sur la base d'une relation structure-fonction issue de la thèse précédente, effectuée au laboratoire par Yohan Oudart, l'introduction d'un ligand Cp⁻ puis Cp*⁻ dans la sphère de coordination du ruthénium a permis d'améliorer les performances catalytiques de cette famille de composés en terme de surtension, de vitesse de catalyse et de stabilité. La substitution d'un ligand π -donneur neutre (tel que le *p*-cymène) par l'anion cyclopentadiényle dans le motif organométallique à base de ruthénium a ainsi permis de diminuer la surtension d'environ 160 mV par rapport au catalyseur le plus efficace de la première série de composés synthétisés au laboratoire, [Ni(emi)Ru(*p*-cym)Cl]⁻. L'introduction du ligand Cp*⁻ a encore permis de diminuer la valeur de la surtension de 40 mV et d'améliorer la stabilité du catalyseur en solution, le nombre de cycles effectués ayant été multiplié par deux. D'autres variations autour des sphères de coordination du ruthénium (ligand HMB) et du nickel (ligand N₂S₂) ont également été effectuées. Le ligand HMB confère aux complexes correspondants des propriétés catalytiques de production d'hydrogène comparables à celles des deux précédentes familles de composés mais une plus grande stabilité lors de l'accomplissement de nombreux cycles catalytiques.

Afin d'étudier le mécanisme catalytique de ces catalyseurs de production d'hydrogène, une étude combinant simulations numériques et chimie théorique (restreinte au niveau DFT) a par ailleurs été menée en collaboration avec l'équipe de Martin Field de l'IBS de Grenoble. Les calculs théoriques effectués ont permis d'obtenir des informations sur le mécanisme, la structure des intermédiaires et la thermodynamique des différentes étapes du cycle catalytique. Ils ont notamment validé la proposition d'un mécanisme hétérolytique pour la production d'H₂ par les différents composés Ni-Ru passant par un intermédiaire catalytique hydrure possédant une structure pontante, similaire à celle caractérisée pour l'état Ni-C catalytiquement actif des hydrogénases NiFe. Des comparaisons entre les structures calculées

et les énergies des intermédiaires hydrures de quatre composés dinucléaires Ni-Ru ont permis de rationaliser en partie les différences d'activité catalytique observées expérimentalement entre ces quatre catalyseurs. Cette étude établit définitivement la pertinence de cette famille de catalyseurs comme modèles bio-inspirés des hydrogénases NiFe.

Enfin, deux modèles fonctionnels ne renfermant que des métaux de la première série de transition, moins coûteux et davantage biomimétiques, ont été synthétisés et étudiés. L'un des premiers modèles fonctionnels Ni-Fe a ainsi été préparé. Ses performances catalytiques en production d'hydrogène sont très élevées en termes de nombre de cycles catalytiques effectués ; cependant, la surtension d'activation pour la production d'hydrogène de ce composé est plus élevée que celles des meilleurs catalyseurs des familles de complexes Ni-Ru incorporant les ligands Cp^- et Cp^{*-} . Naturellement, la détermination du mécanisme de production d'hydrogène catalysée par ce complexe est une perspective immédiate de ce travail.

L'obtention de ce modèle fonctionnel Ni-Fe ouvre de nombreuses perspectives pour la synthèse d'autres électrocatalyseurs renfermant les deux métaux présents au site actif des hydrogénases NiFe. En effet, nous pourrions transposer à ce catalyseur Ni-Fe l'approche qui a porté ses fruits pour les composés Ni-Ru et qui consiste à améliorer les performances catalytiques en enrichissant les centres métalliques en densité électronique et en les protégeant par des ligands encombrants. Dans cette optique, la synthèse de dérivés Ni-Fe renfermant un ligand Cp^{*-} est tout à fait séduisante. Une autre stratégie pour optimiser ces composés consiste en l'introduction de sites basiques adjacents aux centres métalliques. Cette démarche, mise en œuvre par Dubois et coll. pour des catalyseurs mononucléaires de nickel a conduit à abaisser de manière significative la surtension, en accélérant les transferts de protons entre la solution et les centres métalliques.

Enfin, Ogo et coll. ont mis en évidence l'activité catalytique d'oxydation de l'hydrogène par un composé dinucléaire Ni-Ru de structure similaire aux complexes synthétisés au cours de ces travaux de thèse. Il sera donc très intéressant de tester l'activité des composés préparés au cours de ce travail en catalyse d'oxydation de H_2 .

Partie expérimentale

Solvants et produits

Les produits organiques, inorganiques et organométalliques proviennent des sociétés Aldrich, Acros, Prolabo, Carlo-Erba, Fluka ou Strem et sont généralement utilisés sans purification. Tous les solvants utilisés ont été distillés sous argon en présence d'agents desséchants et dégazés sous argon. Pour le diéthyléther, le toluène et le THF, on utilise le duo sodium/benzophénone. Ces solvants sont conservés avant distillation sur sodium. Le dichlorométhane, le chloroforme, le pentane et l'acétonitrile sont séchés par distillation sur CaH_2 . Le méthanol est séché sur méthanolate de magnésium. Les solvants distillés sont conservés dans des bouteilles Schlenk.

Les réactions sont faites sous atmosphère d'argon (Air Product) en utilisant les techniques Schlenk standards.[†]

Appareils

Analyses élémentaires

Les microanalyses ont été effectuées par le service de chimie analytique du CNRS à Vernaison.

Spectroscopie InfraRouge

Les appareils utilisés sont un spectrophotomètre Brucker Vector 22 puis Perkin Elmer Spectrum 100 ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). En solution, une cuve à fenêtre de KBr de trajet optique $100\ \mu\text{m}$ est utilisée, le spectre du solvant étant soustrait. Les solides sont dissous à 2% dans du KBr et pastillés sous pression. Les abréviations utilisées pour la description des spectres sont : F : bande de forte intensité, m : bande de moyenne intensité, f : bande de faible intensité, l : bande large.

Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visibles ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Carry 1 Bio (Varian) dans des cellules type Schlenk en quartz de 1 et 3 mL d' 1 cm de trajet optique.

[†] R.J.Errington, Advanced and practical inorganic and metalorganic chemistry, 1rst edition: **1997**, Chapman abd Hall ed, ISBN: 0 7514 0225 7

Spectroscopie RMN

Les spectres RMN sont enregistrés sur un appareil Bruker AC300 opérant à 300,13 MHz pour le proton, 75,47 MHz pour le carbone, 121,50 MHz pour le phosphore, avec des tubes standard de 5 mm de diamètre extérieur. Les solvants deutérés CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3CN , CD_3OD (Eurisotop) sont dégazés par trois cycles de congélation sous argon-décongélation sous vide et stockés sur tamis moléculaire, ou utilisés tels quels quand les composés ne sont pas sensibles à l'air. Les déplacements chimiques (δ) positifs vers les champs faibles sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au Me_4Si en utilisant le pic résiduel du solvant comme référence interne pour les spectres ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 85% (référence externe) pour les spectres ^{31}P . Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres RMN : *J* (constante de couplage (en Hz)), s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet).

Spectrométrie de masse (ESI-MS)

Les spectres de masse sont réalisés au SCIB/INAC/CEA-Grenoble en collaboration avec C. Lebrun sur un Thermoquest Finnigan LCQ à trappe d'ions en utilisant la technique d'ionisation électrospray (ESI-MS) en mode positif ou négatif (ESI+ ou ESI-)

Synthèses

$[\text{Ni}(\text{xbsms})]^{\text{u}}$

Un équivalent de dichlorure de 1,2-bis(4-thiouronium-3,3-méthyl-2-thiabutyl)-benzène (278 mg, 0,552 mmol), un équivalent d'acétylacétonate de nickel (II) monohydrate (152 mg, 0,592 mmol) et deux équivalents d'hydroxyde de tétraméthylammonium (198 mg, 1,093 mmol) sont dissouts dans 40 mL d'éthanol. Le milieu est agité à 76°C en Schlenk fermé pendant une nuit, puis filtré et évaporé à sec. Le solide brun obtenu est extrait trois fois au dichlorométhane. Après évaporation du solvant, une masse $m = 160$ mg d'un solide brun-vert est isolée (72%).

^u La synthèse de ce complexe de nickel est adaptée de : Verhagen, J. A. W.; Ellis, D. D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Bouwman, E., *Dalton Trans.* **2002**, 1275-1280.

RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,27 (m, 4H, Ar), 3,86 (m, 4H, ArCH_2S), 2,25 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,71 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{N,N}'$ -bis(2-mercaptoéthyl)- $\text{N,N}'$ -diméthyl-1,3-propanediamine noté N_2S_2 ^v

Deux équivalents de sulfure d'éthylène (2,46 g, 40,93 mmol) en solution dans le toluène (10 mL) à 50°C sont ajoutés goutte à goutte sous agitation à une solution d'un équivalent de $\text{N,N}'$ -diméthyl-1,3-propanediamine (2,09 g, 20,46 mmol) dans le toluène (8 mL) à 50°C. Le mélange est immédiatement placé dans un bain d'huile à 110°C et chauffé pendant 5 h. Après retour à température ambiante, la solution est lavée à l'eau (3 x 20 mL) puis séchée sur Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant, une huile incolore est obtenue (1,6 g, 37%).

RMN ^1H (CDCl_3): δ 2,80-2,30 (m, 12H, CH_2), 2,20 (s, 6H, N-CH_3), 1,71 (s, 2H, SH), 1,59 (quint, 2H, $J_{\text{AB}} = 7$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{N}$).

$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ ^w

Une solution de $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,7 g, 6,83 mmol) dans un mélange éthanol/méthanol = 1/1 (30 mL) est préparée en chauffant légèrement le mélange (40°C) sous agitation. La solution vert clair obtenue est ajoutée à une solution incolore du ligand N_2S_2 (1,52 g, 6,83 mmol) dans l'éthanol (20 mL). Une solution marron foncé est obtenue. Le volume de la solution est réduit à 30 mL par évaporation sous vide du solvant, surmonté de 10 mL d'éther et stocké à -20 °C pendant une nuit. Une fine poudre marron foncé est isolée par filtration lavée à l'éther et séchée sous vide (700 mg, 37 %).

$\{[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}](\text{PF}_6)\}_n \{1(\text{PF}_6)\}_n$.

Le complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ (139 mg, 0,345 mmol) est dissout dans 8 mL d'une solution de dichlorométhane saturée en NH_4PF_6 . La solution obtenue est refroidie -70°C puis ajoutée au complexe $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ (153 mg, 0,35 mmol) à -70°C. Le mélange est agité

^v La synthèse de ce ligand est adaptée de : Corbin, J. L.; Miller, K. F.; Pariyadath, N.; Wherland, S.; Bruce, A. E.; Stiefel, E. I., *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *90*, 41-51.

^w La synthèse de ce complexe est adaptée de : Colpas, G. J.; Kumar, M.; Day, R. O.; Maroney, M. J., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4779-4788.

pendant 2 h puis laissé revenir lentement à température ambiante. Après filtration, un précipité noir est obtenu: il est lavé avec du dichlorométhane et séché sous vide (140 mg, 84%). Il est ensuite directement utilisé pour la synthèse des complexes **2**(PF₆), **3**(PF₆), **4**(PF₆) et **5**(PF₆).

[Ni(xbsms)RuCp(dmsO)](PF₆) **2**(PF₆)

A une suspension de {**1**(PF₆)}_n (76 mg, 0,106 mol) dans le dichlorométhane (15 mL) est ajouté du DMSO (15 µL, 0,213 mmol) à température ambiante. Le mélange est agité pendant 30 minutes, filtré, évaporé à sec. Après lavage au diéthyléther une poudre rouge foncé est obtenue (48 mg, 58%). RMN ¹H (DMSO-*d*₆): δ 7,40 (m, 4H, Ar), 4,82 (s, 5H, Cp), 4,60 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,9 Hz, ArCH_{ax}H_{éq}S), 4,04 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,9 Hz, ArCH_{éq}H_{ax}S), 2,37 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,9 Hz, (CH₃)₂CCH_{éq}H_{ax}), 2,11 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,9 Hz, (CH₃)₂CCH_{éq}H_{ax}), 1,71 (s, 6H, Me_{ax}), 1,63 (s, 6H, Me_{éq}). ESI-MS: *m/z* (%) 646 (5) [M]⁺, 569 (100) {[M]-dmsO}⁺. Analyse élémentaire: calculé pour C₂₃H₃₅F₆NiOPRuS₅ · CH₂Cl₂ (877,51): C 32,85; H 4,25; F 12,99; Ni 6,69; P 3,53; Ru 11,52; S 18,27. Expérimental: C 33,84; H 4,52; F 13,67; Ni 6,41; P 4,15; Ru 11,07; S 17,68. UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 380 nm (7895 M⁻¹cm⁻¹), 544 nm (5438 M⁻¹cm⁻¹).

[Ni(xbsms)RuCp(CO)](PF₆) **3**(PF₆)

Une suspension de {**1**(PF₆)}_n (55 mg, 0,077 mmol) dans le dichlorométhane (6mL) est agitée pendant 20 minutes sous 2 bar de CO. Un changement de couleur du noir vers le brun est alors observé. La solution obtenue est filtrée puis évaporée à sec. Après lavage à l'éther diéthylique puis séchage sous vide du produit, une poudre brune est isolée (52 mg, 91%). RMN ¹H (DMSO-*d*₆): δ 7,42 (m, 4H, Ar), 5,39(1) et 5,29(0,6) (s, 5H, Cp), 4,66 (d, 2H, *J*_{AB} = 11,7 Hz, ArCH_{ax}H_{éq}S), 4,05 (d, 2H, *J*_{AB} = 11,7 Hz, ArCH_{éq}H_{ax}S), 2,41 (d, 2H, *J*_{AB} = 13,2 Hz, (CH₃)₂CCH_{éq}H_{ax}), 2,09 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,9 Hz, (CH₃)₂CCH_{éq}H_{ax}), 1,71 et 1,69 (s, 6H, Me_{ax}), 1,65 et 1,62 (s, 6H, Me_{éq}). RMN ¹³C (DMSO-*d*₆): δ 203,20 (M-CO), 134,50, 131,63, 129,68 (Ar), 84,73 (Cp), 65,52 (C(CH₃)₂), 45,40 (C(CH₃)₂CH₂S), 32,93 (ArCH₂S), 26,69 (CH_{3ax}), 25,49 (CH_{3éq}); IR (KBr): ν_{CO} 1944,5 cm⁻¹ (F). ESI-MS: *m/z* (%) 597 (100) [M]⁺, 569 (5) {[M]-CO}⁺. Analyse élémentaire: calculé pour C₂₂H₂₉F₆NiOPRuS₄ · CH₂Cl₂ (827,39): C 33,39; H 3,78; F 13,78; Ni 7,09; P 3,74; Ru 12,22; S 15,50. Expérimental: C 33,99; H 3,97; F 14,16; Ni 7,48; P 3,95; Ru 10,20; S 16,32. UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 318 nm (10905 M⁻¹cm⁻¹), 432 nm (2124 M⁻¹cm⁻¹).

[Ni(xbsms)RuCp(PPh₃)](PF₆) 4(PF₆)

A une suspension de {**1**(PF₆)}_n (60 mg, 0,084 mol) dans le dichlorométhane (6 mL) est ajouté un excès de PPh₃ (38 mg, 0,145 mmol) à température ambiante. Le mélange est agité pendant 30 minutes, filtré, évaporé à sec. Après lavage au diéthyléther une poudre violette est obtenue (46 mg, 56%). RMN ¹H (DMSO-*d*₆): δ 7,50-7,15 (m, 19H, Ar), 4,60 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,9 Hz, ArCH_{ax}H_{eq}S), 4,49 (s, 5H, Cp), 4,00 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,9 Hz, ArCH_{eq}H_{ax}S), 2,22 (d, 2H, *J*_{AB} = 13,2 Hz, (CH₃)₂CCH_{eq}H_{ax}), 2,05 (d, 2H, *J*_{AB} = 13,2 Hz, (CH₃)₂CCH_{eq}H_{ax}), 1,67 (s, 6H, Me_{ax}), 1,50 (s, 6H, Me_{eq}); RMN ³¹P (DMSO-*d*₆): δ 50,02 (PPh₃), -143,00 (sept, PF₆, *J*_{PF} = 710 Hz). ESI-MS: *m/z* 831 (100) [M]⁺, 569 (10) {[M]-PPh₃}⁺. Analyse élémentaire: calculé pour C₃₉H₄₄F₆NiP₂RuS₄ (976,73) : C 47,96; H 4,54; F 11,67; Ni 6,01; P 6,34; Ru 10,35; S 13,13. Expérimental: C 47,40; H 4,48; F 10,68; Ni 5,79; P 6,18; Ru 9,02; S 10,79. UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 286 nm (8672 M⁻¹cm⁻¹), 415 nm (1211 M⁻¹cm⁻¹), 578 nm (1898 M⁻¹cm⁻¹).

[Ni(xbsms)RuCp(PCy₃)](PF₆) 5(PF₆)

A une suspension de {**1**(PF₆)}_n (45 mg, 0,063 mmol) dans le dichlorométhane (5 mL) est ajouté un excès de PCy₃ (30 mg, 0,107 mmol) à température ambiante. Le mélange est agité pendant 30 minutes, filtré, évaporé à sec. Après lavage au diéthyléther une poudre bleu-vert est obtenue (27 mg, 44%). RMN ¹H (DMSO-*d*₆): δ 7,40 (m, 4H, Ar), 4,69 (s, 5H, Cp), 4,58 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,3 Hz, ArCH_{ax}H_{eq}S), 3,99 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,3 Hz, ArCH_{eq}H_{ax}S), 2,16 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,9 Hz, (CH₃)₂CCH_{eq}H_{ax}), 1,95 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,9 Hz, (CH₃)₂CCH_{eq}H_{ax}), 1,70 (s, 6H, Me_{ax}), 1,60 (s, 6H, Me_{eq}), 2,10-1,50 (m, 17H, Cy), 1,40-1,10 (m, 16H, Cy); RMN ³¹P (DMSO-*d*₆): δ 39,80 (PCy₃), -143,00 (sept, PF₆, *J*_{PF} = 710 Hz). ESI-MS: *m/z* (%) 849 (100) [M]⁺, 569 (5) {[M]-PCy₃}⁺. Analyse élémentaire: calculé pour C₃₉H₆₂F₆NiP₂RuS₄ · CH₂Cl₂ (1079,80): C 44,49; H 5,97; F 10,56; Ni 5,44; P 5,74; Ru 9,36; S 11,88. Expérimental: C 45,70; H 6,10; F 11,49; Ni 4,93; P 5,38; Ru 9,09; S 12,01. UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 319 (7409 M⁻¹cm⁻¹), 402 nm (2848 M⁻¹cm⁻¹), 612 nm (4970 M⁻¹cm⁻¹).

[Ni(xbsms)RuCp*(CH₃CN)](PF₆) 6(PF₆)*Synthèse effectuée en boîte à gants*

Les complexes [Ni(xbsms)] (20 mg, 0,050 mmol) et [Cp*Ru(CH₃CN)₃](PF₆) (25 mg, 0,050 mmol) sont dissouts dans 8 mL d'acétonitrile. La solution bleu-vert obtenue est agitée pendant 20 minutes. Après filtration, évaporation du solvant et lavage au diéthyloxy, une poudre bleu-verte est obtenue (36 mg, 88%). RMN ¹H (CD₃CN) : δ 7,35 (m, 4H, Ar), 4,34 (m, 4H, ArCH_{ax}H_{eq}S), 3,70 (m, 4H, (CH₃)₂CCH_{eq}H_{ax}), 1,95 (s, 12H, Me), 1,68 (s, 15H, Cp*).

[Ni(xbsms)RuCp*(CO)](PF₆) 7(PF₆)

Le complexe [Ni(xbsms)] (76 mg, 0,189 mmol) est dissout dans 15 mL d'acétonitrile est ajoutée au complexe [Cp*Ru(CH₃CN)₃](PF₆) (97 mg, 0,192 mmol). Le mélange initialement bleu-vert obtenu est agité pendant 20 minutes sous 2 bar de CO : la solution devient marron. Après filtration, évaporation du solvant et lavage au diéthyloxy, une poudre marron-vert est obtenue (136 mg, 89%). RMN ¹H (DMSO-*d*₆) : δ 7,42 (m, 4H, Ar), 5,94 (m, 2H, ArCH_{ax}H_{eq}S), 4,28 (m, 2H, ArCH_{eq}H_{ax}S), 2,72 (m, 2H, (CH₃)₂CCH_{eq}H_{ax}), 1,99 (m, 2H, (CH₃)₂CCH_{eq}H_{ax}), 1,75 (s, 15H, Cp*), 1,70 (s, 6H, Me_{ax}), 1,61 (s, 6H, Me_{eq}). RMN ¹³C (CD₃CN) : δ 202,20 (M-CO), 134,91, 132,35, 130,96 (Ar), 97,55 (C₅Me₅), 56,13 (C(CH₃)₂), 34,75 (C(CH₃)₂CH₂S), 26,35 (ArCH₂S), 10,15 (CH₃ et C₅(CH₃)₅); IR (KBr): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ 1921 cm⁻¹ (F). ESI-MS: m/z (%) 667 (100) [M]⁺, 639 (35) {[M]-CO}⁺. Analyse élémentaire: calculé pour C₂₇H₃₉F₆ONiPRuS₄ (812,59) : C 39,91; H 4,84; S 15,78. Expérimental: C 38,58; H 4,77; S 13,31.

[Ni(xbsms)RuCp*(O₂)](PF₆) 8(PF₆)

Une solution du complexe [Ni(xbsms)] (66 mg, 0,164 mmol) dans 15 mL d'acétonitrile est ajoutée au complexe [Cp*Ru(CH₃CN)₃](PF₆) (82 mg, 0,164 mmol). Le mélange bleu-vert obtenu est agité pendant 20 minutes à l'air : en quelques secondes, le mélange devient marron. Après filtration, évaporé à sec du solvant et lavage au diéthyloxy, une poudre noire est obtenue (83 mg, 65%). RMN ¹H (CD₂Cl₂) : δ 7,33 (m, 4H, Ar), 5,60 (d, 2H, J_{AB} = 12,6 Hz, ArCH_{ax}H_{eq}S), 3,66 (d, 2H, J_{AB} = 12,6 Hz, ArCH_{eq}H_{ax}S), 3,09 (d, 2H, J_{AB} = 12,6 Hz, (CH₃)₂CCH_{eq}H_{ax}), 2,05 (d, 2H, J_{AB} = 12,6 Hz, (CH₃)₂CCH_{eq}H_{ax}), 1,84 (s, 6H, Me_{ax}), 1,60 (s, 15H, Cp*), 1,56 (s, 6H, Me_{eq}). ESI-MS: m/z (%) 671 (100) [M]⁺, 639 (90) [M-O₂]⁺. Analyse

élémentaire: calculé pour $C_{26}H_{39}F_6NiO_2PRuS_4$ (816,57) : C 38,24; H 4,81; F 13,96; Ni 7,19; P 3,79; Ru 12,38; S 15,71. Expérimental: C 38,86; H 5,04; F 13,18; Ni 6,58; P 4,07; Ru 12,40; S 14,50.

[Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl](Cl) 9(Cl)

Le complexe [Ni(xbsms)] (7,8 mg, 19,8 μ mol) et le dimère [Ru(HMB)Cl₂]₂ (6,5 mg, 9,6 μ mol) sont dissouts dans 5 ml de CH₂Cl₂. La solution marron-rouge obtenue est agitée à température ambiante pendant 1 h. Le mélange devient rouge. Après filtration et évaporation à sec du solvant, une poudre rouge est obtenue. RMN ¹H (CD₃OD): δ 7,25 (s, 4H, Ar), δ 5,34 (d, 2H, $J_{AB} = 12,42$ Hz, ArCH_{eq}H_{ax}S), 3,8 (d, 2H, $J_{AB} = 12,67$ Hz, ArCH_{ax}H_{eq}S), 2,81 (d, 2H, $J_{AB} = 12,03$ Hz, (CH₃)₂C CH_{eq}H_{ax}S), 2,34 (d, 2H, $J_{AB} = 12,41$ Hz, (CH₃)₂C CH_{eq}H_{ax}S), 2,07 (s, 18H, HMB), 1,68 (s, 6H, Me_{ax}), 1,40 (s, 6H, Me_{eq}). ESI-MS: m/z (%) 703 (100) [M]⁺. Analyse élémentaire: calculé pour C₂₈H₄₂Cl₂NiRuS₄ · 2 H₂O (773,59) : C 43,47; H 5,99. Expérimental: C 43,75; H 6,17.

[Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl](NO₃) 9(NO₃)

Le complexe [Ni(xbsms)Ru(HMB)Cl]Cl (13 mg, 18 μ mol) est dissout dans le dichlorométhane (5 ml) et AgNO₃ (3 mg, 18 μ mol) est ajouté à la solution. Une précipitation immédiate de AgCl est observée. Après 1 h d'agitation à l'obscurité, la solution est filtrée et le solvant évaporé : une poudre rouge est obtenue. RMN ¹H (CD₃OD): δ 7,25 (s, 4H, Ar), δ 5,34 (d, 2H, $J_{AB} = 12,42$ Hz, ArCH_{eq}H_{ax}S), 3,8 (d, 2H, $J_{AB} = 12,67$ Hz, ArCH_{ax}H_{eq}S), 2,81 (d, 2H, $J_{AB} = 12,03$ Hz, (CH₃)₂C CH_{eq}H_{ax}S), 2,34 (d, 2H, $J_{AB} = 12,41$ Hz, (CH₃)₂C CH_{eq}H_{ax}S), 2,07 (s, 18H, C₆(CH₃)₆), 1,68 (s, 6H, Me_{ax}), 1,40 (s, 6H, Me_{eq}), ¹H NMR (CD₂Cl₂), 7,25 (m, 4H, Ar), 5,35 (d, 2H, $J_{AB} = 11,90$ Hz, ArCH_{eq}H_{ax}S), 3,60 (d, 2H, $J_{AB} = 11,90$ Hz, ArCH_{ax}H_{eq}S), 2,87 (d, 2H, $J_{AB} = 12,28$ Hz, (CH₃)₂C CH_{eq}H_{ax}S), 2,17 (d, 2H, $J_{AB} = 12,28$ Hz, (CH₃)₂C CH_{eq}H_{ax}S), 2,11 (s, 18H, C₆(CH₃)₆), 1,72 (s, 6H, Me_{ax}), 1,47 (s, 6H, Me_{eq}). ESI-MS: m/z (%) 703 (100) [M]⁺.

[(HMB)Ru(H₂O)₃](NO₃)₂

Le complexe [Ru(HMB)Cl₂]₂ (200 mg, 0,3 mmol) et AgNO₃ (203,4 mg, 1,2 mmol) sont agités dans l'eau (40 mL) à TA pendant 2h. La précipitation de AgCl est observée. Après

filtration puis passage sur colonne Sephadex (QAE-Sephadex A-25) chargée en ions NO_3^- , l'eau est évaporée, le résidu extrait au dichlorométhane. Après évaporation à sec un solide rouge-marron est obtenu. RMN ^1H (CD_2Cl_2) 2,23 (s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$).

[Ni(xbsms)Ru(HMB)X](NO₃)₂ 10(NO₃)₂

Les complexes [(HMB)Ru(H₂O)₃](NO₃)₂ (8 mg, 20 μmol) et [Ni(xbsms)] (8.8 mg, 20 μmol) sont dissouts dans le dichlorométhane (5 ml). La solution est agitée à température ambiante pendant 3 h. Après filtration et évaporation à sec du solvant, une poudre rouge est obtenue. RMN ^1H (CD_2Cl_2): δ 7,28 (m, 4H, Ar), 4,82 (d, 2H, $J_{\text{AB}} = 12,8$ Hz, $\text{ArCH}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}}\text{S}$), 3,66 (d, 2H, $J_{\text{AB}} = 12,6$ Hz, $\text{ArCH}_{\text{ax}}\text{H}_{\text{eq}}\text{S}$), 2,99 (d, 2H, $J_{\text{AB}} = 12,8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{C CH}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}}\text{S}$), 2,25 (d, 2H, $J_{\text{AB}} = 12,0$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{C CH}_{\text{eq}}\text{H}_{\text{ax}}\text{S}$), 2,16 (s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 1,79 (s, 6H, Me_{ax}), 1,54 (s, 6H, Me_{eq}) ESI-MS : m/z (%) 728 (100) {[M]-X}(NO₃)⁺, 703 (30) {[M]-X+Cl}⁺.

[Ni(N₂S₂)Ru(HMB)(H₂O)](NO₃)₂ 11(NO₃)₂

Une solution des complexes [(HMB)Ru(H₂O)₃](NO₃) (8,92 mg, 20 μmol) et [Ni(N₂S₂)] (5,63 mg, 20 μmol) dans 5 ml d'eau est agitée à TA pendant 2 h. Après filtration et évaporation à sec du solvant, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre rouge foncé. RMN ^1H (D_2O): δ 2,15 (s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 2,62 (s, 6H, N-CH₃), 1.68-1.87, 2.08-2.45, 2.58-2.81, et 3.14-3.20 (m, 14H, -CH₂-). ESI-MS: m/z (%) 271,1 (100) {[M]-H₂O}²⁺, 542 (8) {[M]-H₂O}⁺, 559 (12) {[M]-H⁺}⁺, 577 (5) {[M]-H₂O+Cl}⁺, 604 (2) {[M]-H₂O}(NO₃)⁺.

[Ni(N₂S₂)Ru(HMB)Cl](Cl) 12(Cl)

Les complexes [Ru(HMB)Cl₂]₂ (10 mg, 15 μmol) et [Ni(N₂S₂)] (8.6 mg, 30 μmol) sont dissouts dans le dichlorométhane (5 ml). La solution rouge obtenue est agitée à TA pendant 1 h. Après filtration et évaporation à sec du solvant, le produit est obtenu sous la forme d'une poudre rouge. RMN ^1H (D_2O): δ 2,04 (s, 18H, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$), 2,61 (s, 6H, N-CH₃), 1,84-1,56, 2,09-2,35, 3,65-3,51, et 3,14-3,20 (m, 14H, -CH₂-). ESI-MS: m/z (%) 577 (100) [M]⁺.

[Ni(xbsms)Mn(CO)₃(H₂O)](Br) 13(Br)

Une suspension de [Ni(xbsms)] (66 mg, 0,164 mmol) et de [Mn(CO)₅](Br) (45 mg, 0,164 mmol) dans 25 mL d'éther diéthylique est agitée à l'obscurité à température ambiante pendant 4 jours. Après filtration du mélange, le résidu est séché sous vide : une poudre rouge brique est obtenue (90 mg, 86%). RMN ¹H (CD₂Cl₂): δ 7,30 (d, 2H, Ar), 7,22 (d, 2H, Ar), 5,54 (d, 2H, *J*_{AB} = 12 Hz, ArCH_{ax}H_{éq}S), 3,51 (d, 2H, *J*_{AB} = 12 Hz, ArCH_{éq}H_{ax}S), 3,27 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,6 Hz, (CH₃)₂CCH_{éq}H_{ax}), 2,05 (d, 2H, *J*_{AB} = 12,6 Hz, (CH₃)₂CCH_{ax}H_{éq}), 1,74 (s, 6H, Me_{ax}), 1,52 (s, 6H, Me_{éq}). IR (CH₂Cl₂): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ 2018(F), 1929(m,l), 1910(m,l) cm⁻¹. ESI-MS: m/z (%) 541 (100) {[M]-H₂O}⁺. Analyse élémentaire: calculé pour C₁₉BrH₂₄MnNiO₃S₄·H₂O (640,20) : C 35,65; Br 12,48; H 4,09; Mn 8,58; Ni 9,17; S 20,03. Expérimental: C 37,21; Br 12,54 ; H 3,99; Mn 8,43; Ni 8,80; S 19,61.

[CpFe(CO)₂(thf)](BF₄) 16(BF₄)^x

Un mélange du complexe [CpFe(CO)₂I] (445,7 mg, 1,47 mmol) et du sel AgBF₄ (289,0 mg, 1,48 mmol) dans 10 mL de THF est agité pendant 3 h à température ambiante. La suspension est ensuite filtrée et le résidu est lavé au THF puis extrait au dichlorométhane. Après évaporation à sec du solvant et séchage sous vide un solide rouge hygroscopique est obtenu (443 mg, 90%). RMN ¹H (300 MHz, acétone-*d*₆): δ 5,70 (s, 5H, Cp), 3,62 (s élargi, 4H, OCH₂), 1,80 (s élargi, 4H, CH₂). RMN ¹³C (acétone-*d*₆): δ 207,10 (M-CO), 83,98 (Cp), 82,70 (OCH₂), 22,80 (CH₂); IR (CH₂Cl₂): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ 2072 (F), 2025 (F) cm⁻¹. IR (KBr): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ 2047 (F), 1994 (F) cm⁻¹.

[Ni(xbsms)FeCp(CO)₂](BF₄) 17(BF₄)

Les complexes [Fe(Cp)(CO)₂(thf)](BF₄) (51,8 mg, 0,154 mmol) et [Ni(xbsms)] (61,4 mg, 0,152 mmol) sont dissouts dans 10 mL de dichlorométhane. Après vingt minutes d'agitation à température ambiante, la solution est filtrée puis le solvant est évaporé. Un solide rouge brique est obtenu (87 mg, 85%).

^x La synthèse de ce complexe est adaptée de : Reger, D. L.; Coleman, C., *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 153-162.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 7,35 (s, 4H, Ar), 5,33 (s, 5H, Cp), 4,11 (s élargi, 2H, ArCH_2S), 3,93 (s élargi, 2H, ArCH_2S), 2,43 (s, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$), 2,30 (s, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$), 1,77 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1,74 (s, 6H, $-\text{CH}_3$). IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ 2054 (F), 2008 (F) cm^{-1} ; IR (KBr): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ 2044 (F), 1996 (F) cm^{-1} . ESI-MS : m/z (%) 579 (70) $[\text{M}]^+$, 551 (8) $\{[\text{M}]-\text{CO}\}^+$, 523 (100) $\{[\text{M}]-2\text{CO}\}^+$. Analyse élémentaire: calculé pour $17 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{23,5}\text{H}_{32}\text{BClF}_4\text{FeNiO}_3\text{S}_4$ (727,56) : C 38,79; H 4,43; B 1,49; F 10,44; Fe 7,68; Ni 8,07; S 19,23. Expérimental: C 39,11; H 4,38; B 1,64; F 9,52; Fe 8,02; Ni 7,25; S 18,50.

$[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{FeCp}(\text{CO})](\text{BF}_4)$ **18(BF_4)**

Le complexe **18**(BF_4) est obtenu par cristallisation d'une solution du complexe **17**(PF_6) dans le dichlorométhane par diffusion de vapeur de diéthyléther.

IR (KBr): 1934 cm^{-1} (F).

$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)(\text{FeCp}(\text{CO})_2)_2](\text{BF}_4)_2$ **19(BF_4)₂**

Les complexes $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2(\text{thf})](\text{BF}_4)$ (84,5 mg, 0,250 mmol) et $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ (69,7 mg, 0,250 mmol) sont dissouts dans 5 mL de dichlorométhane. Après 1 h d'agitation à température ambiante, la solution est filtrée et mise à cristalliser à TA par diffusion de vapeur d'éther. Des cristaux rouge-marron sont obtenus. RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 5,47 (5H, s, Cp), 3,8-1,6 (m, 14H, CH_2), 2,74 (s, 3H, $-\text{CH}_3$, s), 2,63 (s, 3H, $-\text{CH}_3$). IR: (CH_2Cl_2): ν_{CO} = 2046 (F), 2000 cm^{-1} (F). ESI-MS: m/z (%) 720 (5) $\{[\text{M}]\text{BF}_4\}^+$, 691 (10) $\{[\text{M}-\text{CO}]\text{BF}_4\}^+$, 455 (70) $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{FeCp}(\text{CO})_2]^+$, 427 (100) $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{FeCp}(\text{CO})]^+$, 399 (70) $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)\text{FeCp}]^+$.

Electrochimie

Toutes les mesures d'électrochimie ont été faites sous atmosphère d'azote, en utilisant des solvants dégazés, à température ambiante, dans des cellules électrochimiques compartimentées en deux unités séparées par un verre fritté faites sur mesure. L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat PAR 273A fabriqué par EG&G Instruments.

Pour les mesures de voltammétrie cyclique, la configuration classique à trois électrodes utilisée comporte : une électrode à disque tournant (Radiometer EDI101) de carbone vitreux (diamètre 3 mm) ou de platine (diamètre 2 mm), comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode (ou électrode auxiliaire) et une électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq}}$ 3 mol.L $^{-1}$ + AgCl_{sat} (notée Ag/AgCl dans le manuscrit) possédant un fritté Vycor et plongée

directement dans la solution électrochimique. Les électrodes de carbone sont polies sur un feutre de polissage MD-Nap avec une suspension de pâte de diamants monocristallins 1 μm et le lubrifiant bleu DP (Struers). Dans ces conditions, la valeur $(E_p^a + E_p^c)/2$ du couple Fc^+/Fc dans le DMF (respectivement CH_3CN) est 0,53 V (0,45V) sur électrode de platine ou de carbone vitreux. La valeur du potentiel du couple Fc^+/Fc ($E_0 = 0,40$ V vs ESH) peut être utilisé pour référencer les potentiels par rapport à l'ESH.¹⁷²

Pour les mesures de coulométrie à potentiel contrôlé, la contre-électrode est une grille de platine, l'électrode de travail est une nappe de mercure ou un barreau de carbone graphite et l'électrode de référence est Ag/AgCl. Lorsque l'électrode de travail est la nappe de mercure, la cellule électrochimique utilisée possède un réservoir cylindrique qui assure la reproductibilité de la surface de la nappe de mercure d'une expérience à l'autre. Celle-ci a été évaluée à 1,23 cm^2 et la constante de la cellule d'électrolyse a été calculée à $2,34 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ en effectuant l'électrolyse d'une quantité connue de méthylviologène hexafluorophosphate.⁶

Les concentrations molaires des solutions électrochimiques sont d'environ 1 mmol.L^{-1} pour le catalyseur et 0.1 mol.L^{-1} pour l'électrolyte support $(\text{n-Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$.

Les voltammogrammes cycliques « blancs » de l'électrolyte support seul et des acides utilisés dans le DMF sont fournis dans l'Annexe 1.

La procédure suivante est systématiquement suivie pour les expériences d'électrolyses à potentiel contrôlé. Une « pré-électrolyse » est effectuée : une solution dégazée de DMF (7 mL) contenant 0.1 mol.L^{-1} de $(\text{nBu}_4\text{N})\text{BF}_4$ et 0,1 mol.L^{-1} d'acide sont électrolysés au potentiel désiré jusqu'à ce que le courant atteigne 1% de sa valeur initiale. Le catalyseur (1 mmol.L^{-1}) est ensuite ajouté et l'électrolyse, suivie par coulométrie, est effectuée au même potentiel.

La nappe de mercure et le barreau de carbone graphite utilisés comme électrodes de travail ne présentent aucune activité catalytique une fois lavées après les expériences d'électrolyse et remplacées dans les mêmes conditions en l'absence de catalyseur. La formation d'un dépôt ou d'un amalgame donnant lieu à de la catalyse hétérogène est donc écartée.

Synthèse de l'électrolyte support $(\text{n-Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$:

Dans un erlenmeyer de 1 L, 22 g (0,2 mol) de tétrafluoroborate de sodium sont dissouts dans 200 mL d'eau distillée. Une solution de 57 g (168 mmol) d'hydrogénosulfate de n-tétrabutylammonium dans 200 mL d'eau distillée est ajoutée à la solution précédente. La précipitation est immédiate et le milieu réactionnel est agité vigoureusement pendant 30

minutes puis filtré sur verre fritté. La fine poudre blanche recueillie est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis reprise dans le dichlorométhane. La phase organique est séparée par décantation puis séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration, et évaporation du solvant, l'huile obtenue est redissoute dans un minimum d'acétate d'éthyle. Le produit est précipité par ajout de pentane. Une poudre blanche (42 g, 76%) est obtenue après séchage sous vide à 60°C pendant une nuit.

Mesure et détection de l'hydrogène dégagé

Les expériences de coulométrie à potentiel contrôlé ont initialement été couplées à la mesure du dihydrogène dégagé à pression atmosphérique à l'aide d'un système de deux burettes graduées reliées de manière étanche à la cellule électrochimique. La pureté du dihydrogène est confirmée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Delsi Nermag DN200 GC équipé d'une colonne Porapak R 80-100 « mesh » d'une longueur de 3 m terminée par un détecteur à conductivité thermique (TCD) et placée sous une pression de 1 bar d'azote comme gaz vecteur. Ces éléments sont thermostatés à 45°C. Dans ces conditions, le temps d'élution de l'hydrogène est de 77 s.

A partir de janvier 2009, un autre système de détection et de mesure du volume d'hydrogène a été utilisé. La cellule est connectée à un chromatographe en phase gazeuse Perkin-Elmer Clarus 500 équipé colonne Porapak R 80-100 « mesh » d'une longueur de 2 m thermostatée à 40 °C et terminée par un détecteur à conductivité thermique (TCD) thermostaté à 100 °C. Dans ces conditions, le temps d'élution de l'hydrogène est de 36 s. Pendant l'expérience d'électrolyse, la cellule électrochimique est balayée avec de l'azote (5 mL.min⁻¹) et un échantillon (100 µL) du gaz de sortie est automatiquement prélevé et analysé toutes les 2 minutes. La calibration du rendement faradique a été effectuée à l'aide d'une électrode commerciale possédant une couche active de platine (BASF LT140EWSI, platine = 0.5 mg.cm⁻²).

Simulation des voltammogrammes cycliques

Les voltammogrammes cycliques ont été simulés en utilisant le logiciel DigiElch (version SB) développé par M. Rudolph.¹⁴⁴⁻¹⁴⁹ Une première simulation est effectuée pour le voltammogramme du complexe en l'absence d'acide dans le DMF. Les valeurs des paramètres cinétiques et thermodynamiques (constantes de vitesses de transfert électronique, constantes d'équilibre, coefficient de diffusion etc) sont ajustées jusqu'à ce que les voltammogrammes enregistrés à trois vitesses de balayage différentes (20, 50, et 100 mVs⁻¹)

puissent être simulés avec le même jeu de paramètres. Ce dernier est alors conservé pour la simulation des voltammogrammes enregistrés en présence d'acide. Le modèle est alors modifié pour inclure les étapes réactionnelles du cycle catalytique et les paramètres sont alors de nouveau ajustés jusqu'à ce qu'un même jeu de valeurs permette une simulation correcte des voltammogrammes enregistrés en présence de plusieurs équivalents d'acide (1, 1.5, 3, and 10 éq.) aux trois vitesses de balayage 20, 50, et 100 mVs⁻¹.

Les coefficients de diffusion des complexes ont été fixés 3.10^{-6} cm².s⁻¹ d'après la modélisation des voltammogrammes enregistrés en absence d'acide. Le coefficient de diffusion de Et₃NH⁺ a été fixé à 10^{-5} cm².s⁻¹, valeur utilisée dans les études précédemment publiées.⁶ La concentration initiale en complexe a été fixée à 1.10^{-3} mmol.L⁻¹, la surface de l'électrode à 7.10^{-2} cm². Les simulations des voltammogrammes ont été effectuées entre 0 et -1,7 V en partant de 0 V. Tous les autres paramètres utilisés sont ceux par défaut. Les vitesses des réactions chimiques ne doivent pas être supérieures à la vitesse de diffusion soit 10^9 s⁻¹.

Calculs théoriques

Les calculs théoriques ont été effectués en collaboration avec le Laboratoire de Dynamique Moléculaire de l'IBS de Grenoble par Loredana Vaccaro, Carlo Perotto et Martin Field.

Ils ont été réalisés avec les programmes de chimie quantique suivants: GAMESS version 11.04.08,¹⁷³ Jaguar version 5.2 (Jaguar 5.2, Schrödinger L.L.C., Portland, OR 2003) et ORCA version 2.6 (F. Neese, Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Bonn).

Les modèles structuraux des différents intermédiaires du cycle catalytique ont été obtenus par optimisation de géométrie en utilisant les deux fonctionnelles DFT BP86 (non hybride) et B3LYP (hybride) respectivement. Les optimisations initiales ont été effectuées avec des bases de qualité double-zeta (6-31G* dans GAMESS, LAV2D dans Jaguar, SVP dans ORCA) suivies d'un affinement avec des bases de qualité triple-zeta (LAV3P* et LACV3P**++ dans Jaguar, TZVP et TZVP++ dans ORCA), incluant à la fois un plus grand jeu d'orbitales pour chaque élément (fonctions de polarisation) et une extension spatiale plus importante (fonctions diffuses). Ces optimisations finales ont été effectuées dans le vide et également avec des modèles de solvant implicite correspondants au DMF (une fonction de solvation de type Poisson-Boltzmann dans Jaguar et le modèle COSMO dans ORCA).¹⁷⁴

Les calculs concernant les isomères du composé **3**(PF₆) (énergies et fréquences ν_{CO}) ont été effectués au niveau LACV3P**++ avec la fonctionnelle B3LYP et en utilisant un modèle de solvant implicite correspondant au DMSO. Les nombres d'onde $\bar{\nu}_{CO}$ calculés pour les

isomères du composé **3**(PF₆) sont supérieurs de 74 cm⁻¹ aux fréquences expérimentales (pastille KBr). Cela correspond à un facteur d'échelle permettant de passer des valeurs de nombres d'onde $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ calculées aux valeurs expérimentales égal à 0,96.

Les potentiels rédox et les valeurs de pK_a ont été calculés de façon classique. Les contributions vibrationnelles aux énergies libres de réaction se sont avérées négligeables (~ 0.1 eV). Les potentiels standard par rapport au ferrocène ont été déterminés à partir de la différence d'énergie libre (ΔG^0) de la réaction $C + \text{Fc} = \text{Fc}^+ + \text{C}^-$ où C est le composé Ni-Ru étudié ($E^0_{\text{C/C}^-} = -\Delta G^0/F$ où F est la constante de Faraday). Les potentiels sont obtenus par rapport à Ag/AgCl en ajoutant 0.53 V à la valeur calculée. Les valeurs de pK_a pour les couples HA/A⁻ ont été calculés à partir de l'énergie libre de la réaction $\text{DMF} + \text{HA} = \text{DMFH}^+ + \text{A}^-$ en utilisant une constante diélectrique correspondant au DMF. Les valeurs calculées pour ces grandeurs se sont avérées dépendre de manière significative de la fonctionnelle DFT, des bases et du modèle de solvant implicite utilisés. A titre d'exemple, le potentiel absolu de demi-pile pour le couple Fc/Fc⁺ a été calculé entre -4.64 et -5.36 eV, comparé à la valeur expérimentale de -5.05 eV. La détermination des énergies des étapes de protonation s'avère plus exacte: les différentes méthodes DFT utilisées fournissent des valeurs dans un intervalle de 5 unités de pK_a. La précision globale des calculs en utilisant une seule fonctionnelle est donc estimée à ± 0.35 V pour les valeurs de potentiels rédox et ± 2-3 unités pour les valeurs de pK_a.

Données cristallographiques

La résolution des structures cristallographiques a été faite au SCIB/INAC/CEA-Grenoble par le Dr. J. Pécaut. Celle des complexes **2**(PF₆), **3**(PF₆), **5**(PF₆), **10**(OTf)₂ et **18**(BF₄) a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à trois cercles Bruker Smart CCD (radiation K_α (Mo), monochromateur graphite, λ=0,71073 Å). Le traitement et l'analyse des données ont été effectués à l'aide des logiciels : SAINT^y, SADABS^z et SHELXTL 6.14.^{aa} Celle du complexe **19**(BF₄)₂ a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Oxford diffraction Ltd Xcalibur S (radiation K_α (Mo), monochromateur graphite, λ=0,71073 Å). Le traitement et l'analyse des données ont été effectués à l'aide des logiciels : CrysAlis Pro et SHELXTL 6.14.

Les représentations des structures cristallographiques des complexes ont été réalisées avec le logiciel Mercury avec des ellipsoïdes à 50 % de probabilité.

De manière générale, l'anisotropie d'agitation thermique a été introduite pour tous les atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène. Ceux-ci ont été recherchés sur les cartes de densité électronique et affinés avec un coefficient d'agitation thermique isotrope. Spécifiquement, les atomes d'hydrogène des groupes méthyle et des molécules de solvant ont été placés en positions idéales et affinés comme des atomes liés.

Les cristaux de **2**(PF₆) · ½H₂O ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution de dichlorométhane. L'unité asymétrique contient un demi-cation **2**⁺, situé le plan miroir, un demi-anion PF₆⁻ localisé sur le plan d'inversion et deux molécules d'eau, la première située à l'intersection du plan miroir et de l'axe C₄, la seconde, en occupation moitié, localisée sur l'axe C₄. Les indices d'affinement obtenus restent élevés mais les tentatives d'affiner la structure dans d'autres groupes d'espace, comme I4 et I $\bar{4}$, n'ont pas permis de les améliorer.

^y SAINT v. 6.22, *Bruker Molecular Analysis Research Tool*, Bruker AXS : Madison , WI, 2002

^z SADABS v. 2.01, An Empirical Absorption Correction Program, Bruker AXS : Madison , WI, 1995.

^{aa} G. M. Sheldrick, *SHELXTL 6.10*; University of Göttingen, Göttingen, Germany 2006

Les cristaux de **3**(PF₆) ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution de dichlorométhane. L'unité asymétrique contient un demi-cation **3**⁺ et un anion PF₆⁻ désordonné sur deux positions avec les occupations relatives 0.67/0.33.

Les cristaux de **5**(PF₆) · CH₂Cl₂ ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution de dichlorométhane. L'unité asymétrique contient un cation **5**⁺, un anion PF₆⁻ et une molécule de dichlorométhane désordonnée sur deux positions avec des occupations moitié.

Les cristaux de **10**(OTf)₂ ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution de dichlorométhane. L'unité asymétrique contient un demi-cation **10**²⁺ localisé sur le plan miroir et un anion triflate.

Les cristaux de **18**(BF₄) · CH₂Cl₂ ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution de **17**(BF₄) dans le dichlorométhane. L'unité asymétrique contient un cation **18**⁺, un anion BF₄⁻ désordonné sur deux positions autour de l'atome de bore (avec des occupations 0.917/0.083) et une molécule de solvant.

Les cristaux de **19**(BF₄)₂ · CH₂Cl₂ ont été obtenus par diffusion d'éther dans une solution de **19**(BF₄)₂ dans le dichlorométhane. L'unité asymétrique contient un cation **19**²⁺, deux anions BF₄⁻, dont l'un est désordonné sur deux positions autour d'une liaison B-F (avec des occupations 0.786/0.214) et une molécule de solvant désordonnée autour de l'atome de carbone (avec des occupations 0.433/0.567).

Tableau 22 : données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des complexes $2(\text{PF}_6)^{1/2} \text{H}_2\text{O}$, $3(\text{PF}_6)$ et $5(\text{PF}_6) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Composé	$2(\text{PF}_6)^{1/2} \text{H}_2\text{O}$	$3(\text{PF}_6)$	$5(\text{PF}_6) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Référence CCDC	696075	696073	696074
Formule	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NiO}_{1.5}\text{PRuS}_5$	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{NiOPRuS}_4$	$\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{NiP}_2\text{RuS}_4$
Masse moléculaire	801.57	742.44	1079.77
Couleur	Rouge	brun	bleu
Taille du cristal (mm)	0.20 x 0.08 x 0.08	0.40 x 0.20 x 0.02	0.20 x 0.08 x 0.08
Système cristallin	Tétragonal	monoclinique	triclinique
Groupe d'espace	I_4/m	$P2_1/n$	P-1
a [Å]	18.747 (7)	13.332 (2)	10.518 (7)
b [Å]	18.747 (7)	14.458 (3)	13.809 (9)
c [Å]	19.715 (10)	16.017 (3)	18.397(11)
α [°]	90	90	101.219 (11)
β [°]	90	112.052 (3)	98.742 (10)
γ [°]	90	90	109.632 (10)
V [Å ³]	6928	2861.5 (8)	2399 (3)
Z	8	4	2
ρ_{calcd} [g.cm ⁻³]	1.537	1.723	1.495
μ [cm ⁻¹]	13.77	15.88	11.11
Réflexions collectées	7945	17800	15153
Réflexions uniques (R_{int})	2043 (0.0593)	6792 (0.0281)	10809 (0.0397)
Réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	1634	5467	8495
Paramètres affinés	186	458	771
Indices R (toutes les données)	R1 =0.1083, wR2 =0.2278	R1 =0.0572, wR2 =0.0887	R1 =0.0712, wR2 =0.1565
Indices R finaux (réflexions observées)	R1 =0.0865, wR2 =0.2145	R1 =0.0421, wR2 =0.0837	R1 =0.0564, wR2 =0.1452
Qualité de l'affinement S	1.164	1.064	1.013
$\Delta\rho$ (max/min) [e Å ⁻³]	1.086 et -1.100	0.843 et -0.811	1.546 et -1.630

$$R1 = \sum || F_0| - | F_c| | / \sum | F_0|$$

$$wR2 = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)] \}^{1/2} \text{ avec } w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP] \text{ où } P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_0^2, 0)] / 3$$

Tableau 23 : données cristallographiques et paramètres d'affinement structural des complexes 10(OTf)₂, 18(BF₄)·CH₂Cl₂ et 19(BF₄)₂·CH₂Cl₂

Composé	10(OTf) ₂	18(BF ₄)·CH ₂ Cl ₂	19(BF ₄) ₂ ·CH ₂ Cl ₂
Formule	C ₃₂ H ₄₅ F ₆ NNiO ₆ RuS ₆	C ₂₃ H ₃₁ BCl ₂ F ₄ FeNiOS ₄	C ₂₄ H ₃₂ B ₂ Cl ₂ F ₈ Fe ₂ NiO ₄ S ₂
Masse moléculaire	1005.83	723.99	891.57
Couleur	rouge	noir	rouge
Taille du cristal (mm)	0.50 x 0.50 x 0.20	0.40 x 0.35 x 0.10	0.20 x 0.17 x 0.09
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.7061 (14)	10.161 (2)	9.9583 (6)
<i>b</i> [Å]	21.068 (3)	22.746 (5)	10.8388 (11)
<i>c</i> [Å]	10.0290 (15)	13.340 (3)	16.5568(19)
α [°]	90	90	107.597 (10)
β [°]	93.574(3)	105.252 (4)	95.149 (7)
γ [°]	90	90	90.614 (7)
<i>V</i> [Å ³]	2046.8(5)	2974.5 (12)	1695.2 (3)
<i>Z</i>	2	4	2
ρ_{calcd} [g·cm ⁻³]	1.632	1.617	1.747
μ [cm ⁻¹]	12.04	16.24	17.53
Réflexions collectées	11389	18506	27418
Réflexions uniques (<i>R</i> _{int})	4912 (0.0197)	7024 (0.0274)	11162 (0.0806)
Réflexions observées [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	4352	5640	5276
Paramètres affinés	303	475	473
Indices <i>R</i> (toutes les données)	<i>R</i> 1 =0.0445, <i>wR</i> 2 =0.1127	<i>R</i> 1 =0.0544, <i>wR</i> 2 =0.0901	<i>R</i> 1 =0.0602, <i>wR</i> 2 =0.1589
Indices <i>R</i> finaux (réflexions observées)	<i>R</i> 1 =0.0508, <i>wR</i> 2 =0.1163	<i>R</i> 1 =0.0406, <i>wR</i> 2 =0.0860	<i>R</i> 1 =0.1251, <i>wR</i> 2 =0.1696
Qualité de l'affinement <i>S</i>	1.060	1.104	0.951
$\Delta\rho$ (max/min) [e Å ⁻³]	0.947 et -0.593	0.532 et -0.593	1.130 et -0.522

$$R1 = \Sigma || F_0| - | F_c| || / \Sigma | F_0|$$

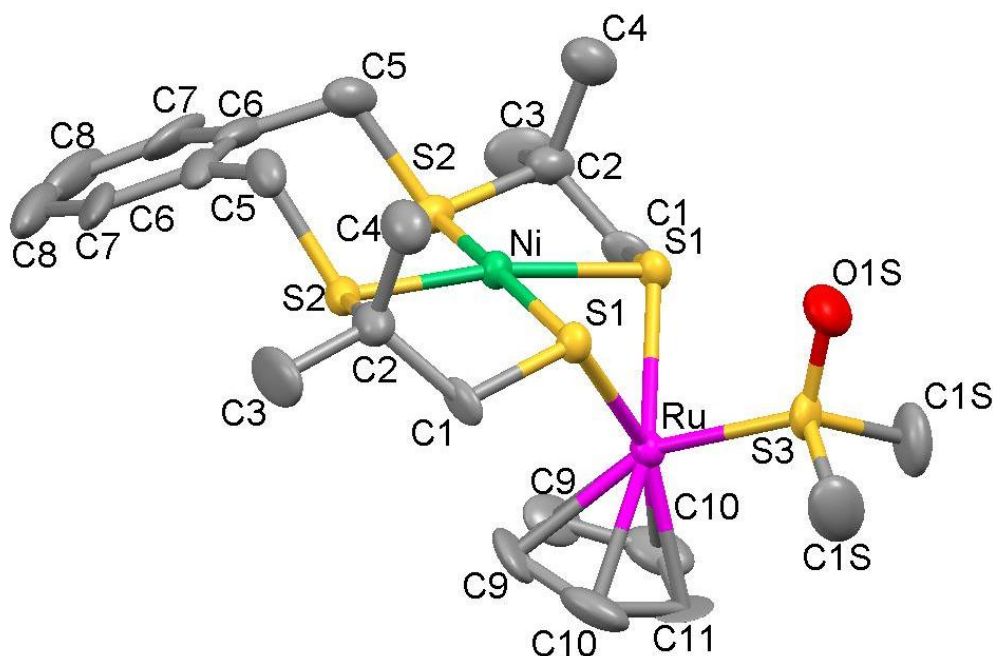
$$wR2 = \{ \Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)^2] \}^{1/2}.$$

$$w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP] \text{ où } P = [2F_c^2 + \text{Max}(F_0^2, 0)] / 3$$

Tables cristallographiques

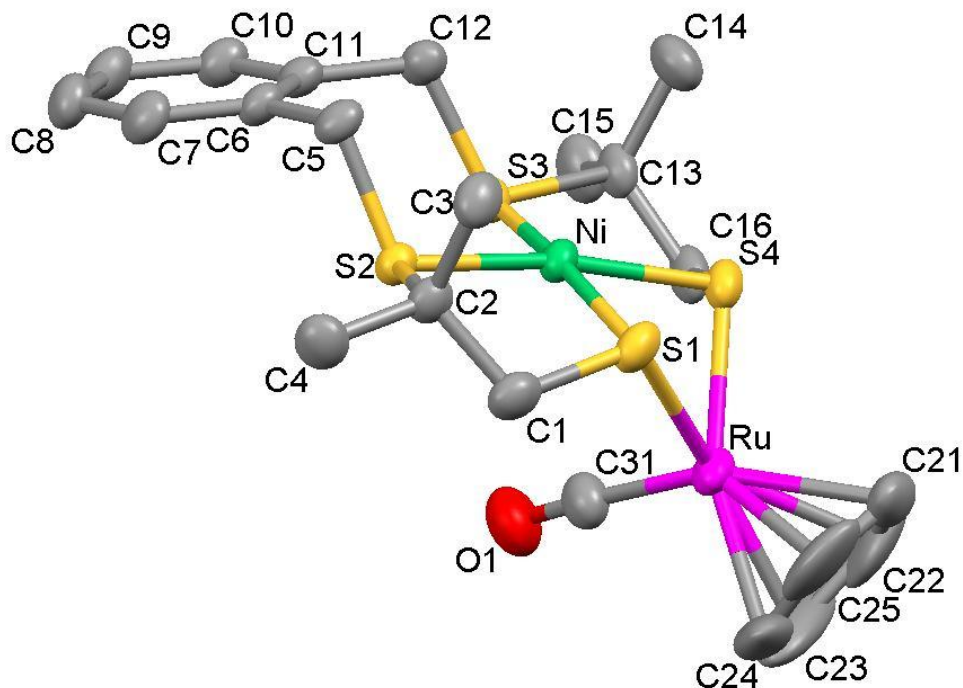
(les symboles #1 ou #2 sont utilisés pour indiquer un atome généré par une opération de symétrie)

Table 1. Distances (Å) et angles (°) pour 2(PF₆).0.5 H₂O



Ru-C(11)	2.16(2)	Ru-C(10)#1	2.162(17)
Ru-C(10)	2.162(17)	Ru-C(9)#1	2.213(15)
Ru-C(9)	2.213(15)	Ru-S(3)	2.274(6)
Ru-S(1)	2.405(4)	Ru-S(1)#1	2.405(4)
Ru-Ni	2.989(3)	Ni-S(1)	2.172(4)
Ni-S(1)#1	2.172(4)	Ni-S(2)	2.187(4)
Ni-S(2)#1	2.187(4)	S(1)-C(1)	1.823(14)
S(2)-C(5)	1.839(16)	S(2)-C(2)	1.853(17)
C(1)-C(2)	1.51(2)	C(2)-C(4)	1.51(2)
C(2)-C(3)	1.54(2)	C(5)-C(6)	1.49(2)
C(6)-C(7)	1.39(2)	C(6)-C(6)#1	1.42(4)
C(7)-C(8)	1.39(3)	C(8)-C(8)#1	1.37(6)
C(9)-C(9)#1	1.40(4)	C(9)-C(10)	1.41(3)
C(10)-C(11)	1.41(2)	C(11)-C(10)#1	1.41(2)
S(3)-O(1S)	1.488(17)	S(3)-C(1S)#1	1.783(17)
S(3)-C(1S)	1.783(17)	P-F(1)	1.567(12)
P-F(1)#2	1.567(12)	P-F(2)#2	1.579(13)
P-F(2)	1.579(13)	P-F(3)	1.589(11)
P-F(3)#2	1.589(11)		
C(11)-Ru-C(10)#1	38.1(6)	C(11)-Ru-C(10)	38.1(6)
C(10)#1-Ru-C(10)	63.8(10)	C(11)-Ru-C(9)#1	62.7(8)
C(10)#1-Ru-C(9)#1	37.7(7)	C(10)-Ru-C(9)#1	62.7(7)
C(11)-Ru-C(9)	62.7(8)	C(10)#1-Ru-C(9)	62.7(7)
C(10)-Ru-C(9)	37.7(7)	C(9)#1-Ru-C(9)	36.8(10)

C(11)-Ru-S(3)	96.0(8)	C(10)#1-Ru-S(3)	113.4(6)
C(10)-Ru-S(3)	113.4(6)	C(9)#1-Ru-S(3)	150.9(6)
C(9)-Ru-S(3)	150.9(6)	C(11)-Ru-S(1)	143.42(9)
C(10)#1-Ru-S(1)	108.3(5)	C(10)-Ru-S(1)	160.8(6)
C(9)#1-Ru-S(1)	100.0(5)	C(9)-Ru-S(1)	123.3(5)
S(3)-Ru-S(1)	85.69(15)	C(11)-Ru-S(1)#1	143.42(9)
C(10)#1-Ru-S(1)#1	160.8(6)	C(10)-Ru-S(1)#1	108.3(5)
C(9)#1-Ru-S(1)#1	123.3(5)	C(9)-Ru-S(1)#1	100.0(5)
S(3)-Ru-S(1)#1	85.68(15)	S(1)-Ru-S(1)#1	73.16(18)
C(11)-Ru-Ni	149.4(7)	C(10)#1-Ru-Ni	121.1(6)
C(10)-Ru-Ni	121.1(6)	C(9)#1-Ru-Ni	88.4(5)
C(9)-Ru-Ni	88.4(5)	S(3)-Ru-Ni	114.59(17)
S(1)-Ru-Ni	45.92(10)	S(1)#1-Ru-Ni	45.92(10)
S(1)-Ni-S(1)#1	82.6(2)	S(1)-Ni-S(2)	90.55(15)
S(1)#1-Ni-S(2)	170.57(19)	S(1)-Ni-S(2)#1	170.57(19)
S(1)#1-Ni-S(2)#1	90.54(15)	S(2)-Ni-S(2)#1	95.5(2)
S(1)-Ni-Ru	52.71(11)	S(1)#1-Ni-Ru	52.71(11)
S(2)-Ni-Ru	117.88(13)	S(2)#1-Ni-Ru	117.88(13)
C(1)-S(1)-Ni	101.2(5)	C(1)-S(1)-Ru	114.8(5)
Ni-S(1)-Ru	81.37(14)	C(5)-S(2)-C(2)	104.7(7)
C(5)-S(2)-Ni	110.6(6)	C(2)-S(2)-Ni	104.4(5)
C(2)-C(1)-S(1)	111.2(11)	C(4)-C(2)-C(1)	112.1(14)
C(4)-C(2)-C(3)	111.3(14)	C(1)-C(2)-C(3)	110.5(14)
C(4)-C(2)-S(2)	112.6(12)	C(1)-C(2)-S(2)	101.3(11)
C(3)-C(2)-S(2)	108.7(12)	C(6)-C(5)-S(2)	108.3(11)
C(7)-C(6)-C(6)#1	118.6(14)	C(7)-C(6)-C(5)	119.3(19)
C(6)#1-C(6)-C(5)	122.1(10)	C(8)-C(7)-C(6)	122(2)
C(8)#1-C(8)-C(7)	119.9(15)	C(9)#1-C(9)-C(10)	108.4(11)
C(9)#1-C(9)-Ru	71.6(5)	C(10)-C(9)-Ru	69.2(9)
C(11)-C(10)-C(9)	107.4(18)	C(11)-C(10)-Ru	70.9(11)
C(9)-C(10)-Ru	73.1(10)	C(10)#1-C(11)-C(10)	108(3)
C(10)#1-C(11)-Ru	71.0(11)	C(10)-C(11)-Ru	71.0(11)
O(1S)-S(3)-C(1S)#1	105.5(8)	O(1S)-S(3)-C(1S)	105.5(8)
C(1S)#1-S(3)-C(1S)	99.9(14)	O(1S)-S(3)-Ru	120.5(7)
C(1S)#1-S(3)-Ru	111.6(6)	C(1S)-S(3)-Ru	111.6(6)
F(1)-P-F(1)#2	179.994(2)	F(1)-P-F(2)#2	91.4(8)
F(1)#2-P-F(2)#2	88.6(8)	F(1)-P-F(2)	88.6(8)
F(1)#2-P-F(2)	91.4(8)	F(2)#2-P-F(2)	179.998(3)
F(1)-P-F(3)	91.1(7)	F(1)#2-P-F(3)	88.9(7)
F(2)#2-P-F(3)	90.4(7)	F(2)-P-F(3)	89.6(7)
F(1)-P-F(3)#2	88.9(7)	F(1)#2-P-F(3)#2	91.1(7)
F(2)#2-P-F(3)#2	89.6(7)	F(2)-P-F(3)#2	90.4(7)
F(3)-P-F(3)#2	179.995(2)		

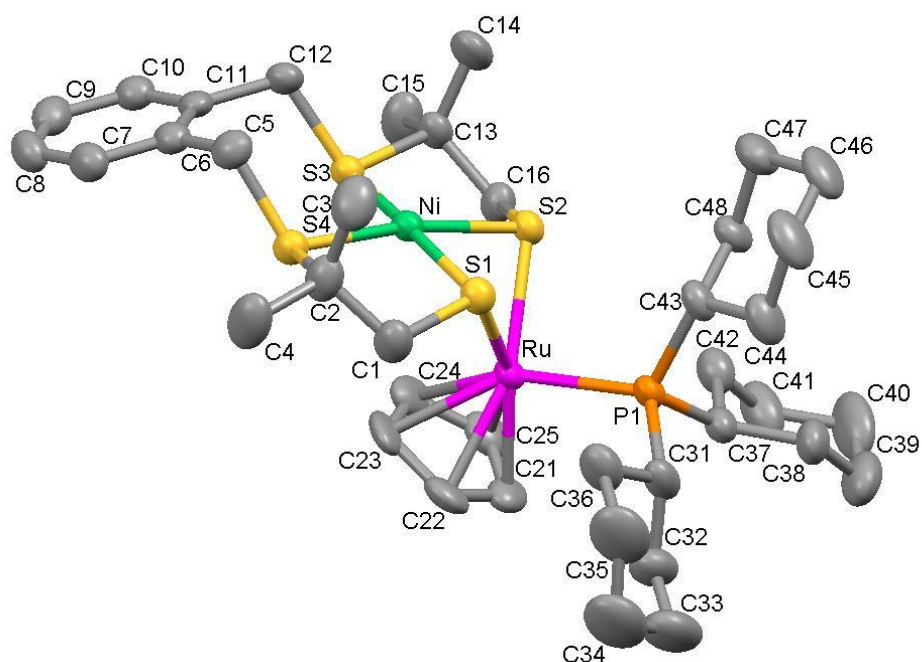
Table 2. Distances (Å) et angles (°) pour 3(PF₆)

Ru-C(31)	1.862(4)	Ru-C(23)	2.165(5)
Ru-C(24)	2.173(6)	Ru-C(22)	2.191(5)
Ru-C(25)	2.209(5)	Ru-C(21)	2.228(4)
Ru-S(4)	2.3963(10)	Ru-S(1)	2.4110(9)
Ni-S(1)	2.1707(10)	Ni-S(4)	2.1749(9)
Ni-S(2)	2.1790(9)	Ni-S(3)	2.1843(9)
S(1)-C(1)	1.830(4)	S(2)-C(5)	1.829(3)
S(2)-C(2)	1.861(3)	S(3)-C(12)	1.829(3)
S(3)-C(13)	1.868(3)	S(4)-C(16)	1.827(4)
O(1)-C(31)	1.151(4)	C(1)-C(2)	1.530(4)
C(2)-C(3)	1.516(5)	C(2)-C(4)	1.528(5)
C(5)-C(6)	1.503(4)	C(6)-C(7)	1.393(4)
C(6)-C(11)	1.403(4)	C(7)-C(8)	1.383(5)
C(8)-C(9)	1.375(5)	C(9)-C(10)	1.384(5)
C(10)-C(11)	1.392(4)	C(11)-C(12)	1.508(4)
C(13)-C(14)	1.516(5)	C(13)-C(15)	1.520(5)
C(13)-C(16)	1.524(5)	C(21)-C(22)	1.370(8)
C(21)-C(25)	1.386(8)	C(22)-C(23)	1.397(11)
C(23)-C(24)	1.333(12)	C(24)-C(25)	1.374(10)
P-F(7)	1.439(10)	P-F(8)	1.482(11)
P-F(5)	1.484(6)	P-F(2)	1.550(3)
P-F(4)	1.570(5)	P-F(6)	1.590(5)
P-F(1)	1.597(3)	P-F(10)	1.621(11)
P-F(9)	1.657(10)	P-F(3)	1.665(4)
F(2)-F(7)	1.733(16)		
C(31)-Ru-C(23)	93.9(2)	C(31)-Ru-C(24)	103.4(3)

C(23)-Ru-C(24)	35.8(3)	C(31)-Ru-C(22)	119.0(2)
C(23)-Ru-C(22)	37.4(3)	C(24)-Ru-C(22)	61.2(3)
C(31)-Ru-C(25)	138.3(3)	C(23)-Ru-C(25)	60.3(3)
C(24)-Ru-C(25)	36.5(3)	C(22)-Ru-C(25)	60.6(2)
C(31)-Ru-C(21)	153.88(19)	C(23)-Ru-C(21)	60.9(2)
C(24)-Ru-C(21)	61.0(2)	C(22)-Ru-C(21)	36.1(2)
C(25)-Ru-C(21)	36.4(2)	C(31)-Ru-S(4)	90.89(13)
C(23)-Ru-S(4)	132.1(4)	C(24)-Ru-S(4)	160.96(18)
C(22)-Ru-S(4)	101.0(2)	C(25)-Ru-S(4)	130.8(2)
C(21)-Ru-S(4)	100.92(13)	C(31)-Ru-S(1)	100.92(11)
C(23)-Ru-S(1)	151.0(3)	C(24)-Ru-S(1)	115.7(3)
C(22)-Ru-S(1)	139.9(2)	C(25)-Ru-S(1)	92.86(16)
C(21)-Ru-S(1)	104.79(16)	S(4)-Ru-S(1)	72.84(3)
S(1)-Ni-S(4)	82.12(4)	S(1)-Ni-S(2)	91.03(3)
S(4)-Ni-S(2)	170.82(4)	S(1)-Ni-S(3)	169.48(3)
S(4)-Ni-S(3)	91.34(3)	S(2)-Ni-S(3)	94.52(3)
C(1)-S(1)-Ni	101.64(12)	C(1)-S(1)-Ru	117.49(12)
Ni-S(1)-Ru	85.37(3)	C(5)-S(2)-C(2)	104.77(14)
C(5)-S(2)-Ni	109.43(12)	C(2)-S(2)-Ni	104.52(10)
C(12)-S(3)-C(13)	104.91(15)	C(12)-S(3)-Ni	110.69(12)
C(13)-S(3)-Ni	104.31(11)	C(16)-S(4)-Ni	100.64(11)
C(16)-S(4)-Ru	114.04(13)	Ni-S(4)-Ru	85.64(3)
C(2)-C(1)-S(1)	110.0(2)	C(3)-C(2)-C(4)	110.9(3)
C(3)-C(2)-C(1)	113.0(3)	C(4)-C(2)-C(1)	110.9(3)
C(3)-C(2)-S(2)	111.9(2)	C(4)-C(2)-S(2)	107.5(2)
C(1)-C(2)-S(2)	102.2(2)	C(6)-C(5)-S(2)	109.0(2)
C(7)-C(6)-C(11)	119.0(3)	C(7)-C(6)-C(5)	118.5(3)
C(11)-C(6)-C(5)	122.5(3)	C(8)-C(7)-C(6)	121.2(3)
C(9)-C(8)-C(7)	119.7(3)	C(8)-C(9)-C(10)	120.1(3)
C(9)-C(10)-C(11)	121.0(3)	C(10)-C(11)-C(6)	119.0(3)
C(10)-C(11)-C(12)	118.8(3)	C(6)-C(11)-C(12)	122.2(3)
C(11)-C(12)-S(3)	110.4(2)	C(14)-C(13)-C(15)	111.5(3)
C(14)-C(13)-C(16)	112.5(3)	C(15)-C(13)-C(16)	110.0(3)
C(14)-C(13)-S(3)	112.3(2)	C(15)-C(13)-S(3)	108.4(2)
C(16)-C(13)-S(3)	101.6(2)	C(13)-C(16)-S(4)	110.8(2)
C(22)-C(21)-C(25)	107.3(6)	C(22)-C(21)-Ru	70.5(3)
C(25)-C(21)-Ru	71.0(3)	C(21)-C(22)-C(23)	107.3(7)
C(21)-C(22)-Ru	73.4(3)	C(23)-C(22)-Ru	70.3(3)
C(24)-C(23)-C(22)	108.9(7)	C(24)-C(23)-Ru	72.4(3)
C(22)-C(23)-Ru	72.3(3)	C(23)-C(24)-C(25)	108.5(7)
C(23)-C(24)-Ru	71.8(4)	C(25)-C(24)-Ru	73.1(3)
C(24)-C(25)-C(21)	108.1(7)	C(24)-C(25)-Ru	70.3(4)
C(21)-C(25)-Ru	72.5(3)	O(1)-C(31)-Ru	173.2(3)
F(7)-P-F(8)	92.8(10)	F(7)-P-F(5)	124.5(11)
F(8)-P-F(5)	132.4(11)	F(7)-P-F(2)	70.8(8)
F(8)-P-F(2)	76.8(7)	F(5)-P-F(2)	88.2(4)
F(7)-P-F(4)	133.1(9)	F(8)-P-F(4)	40.3(8)
F(5)-P-F(4)	96.9(5)	F(2)-P-F(4)	91.9(3)
F(7)-P-F(6)	43.1(7)	F(8)-P-F(6)	133.5(10)
F(5)-P-F(6)	92.4(5)	F(2)-P-F(6)	95.9(3)

F(4)-P-F(6)	168.0(4)	F(7)-P-F(1)	110.1(8)
F(8)-P-F(1)	102.2(7)	F(5)-P-F(1)	92.0(3)
F(2)-P-F(1)	178.8(2)	F(4)-P-F(1)	86.9(2)
F(6)-P-F(1)	85.3(3)	F(7)-P-F(10)	88.9(11)
F(8)-P-F(10)	166.2(10)	F(5)-P-F(10)	39.3(8)
F(2)-P-F(10)	90.8(5)	F(4)-P-F(10)	136.0(10)
F(6)-P-F(10)	53.1(8)	F(1)-P-F(10)	90.1(5)
F(7)-P-F(9)	162.0(11)	F(8)-P-F(9)	90.5(11)
F(5)-P-F(9)	44.9(7)	F(2)-P-F(9)	92.8(5)
F(4)-P-F(9)	52.2(8)	F(6)-P-F(9)	136.0(10)
F(1)-P-F(9)	86.5(5)	F(10)-P-F(9)	83.9(10)
F(7)-P-F(3)	54.5(10)	F(8)-P-F(3)	52.2(10)
F(5)-P-F(3)	174.5(4)	F(2)-P-F(3)	96.2(3)
F(4)-P-F(3)	86.3(4)	F(6)-P-F(3)	83.9(4)
F(1)-P-F(3)	83.6(2)	F(10)-P-F(3)	137.0(10)
F(9)-P-F(3)	137.7(9)	P-F(2)-F(7)	51.6(5)
P-F(7)-F(2)	57.6(4)		

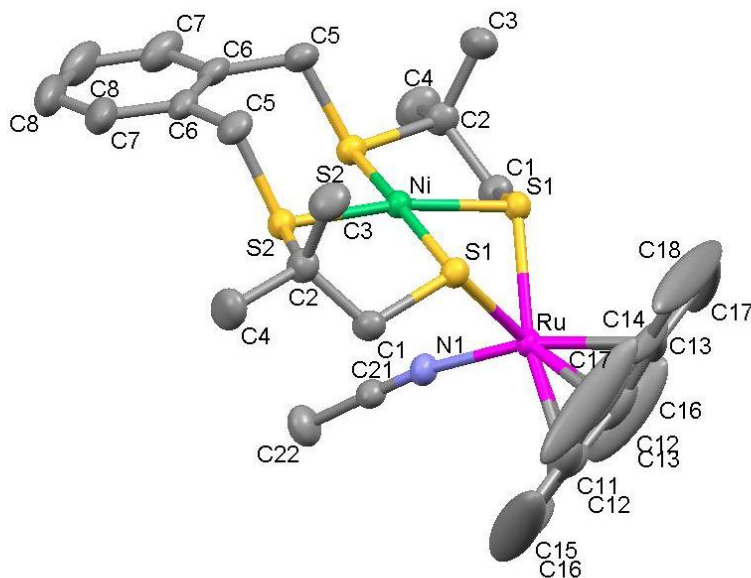
Table 3. Distances (Å) et angles (°) pour 5(PF₆).CH₂Cl₂



Ru-C(21)	2.159(4)	Ru-C(25)	2.176(4)
Ru-C(22)	2.194(4)	Ru-C(24)	2.218(4)
Ru-C(23)	2.221(4)	Ru-P(1)	2.3562(15)
Ru-S(2)	2.4167(15)	Ru-S(1)	2.4206(15)
Ru-Ni	2.9099(18)	Ni-S(2)	2.1808(14)
Ni-S(4)	2.1850(14)	Ni-S(1)	2.1875(13)
Ni-S(3)	2.1920(13)	S(1)-C(1)	1.832(4)
S(2)-C(16)	1.832(4)	S(3)-C(12)	1.841(4)
S(3)-C(13)	1.865(4)	S(4)-C(5)	1.838(5)
S(4)-C(2)	1.861(4)	C(1)-C(2)	1.519(7)

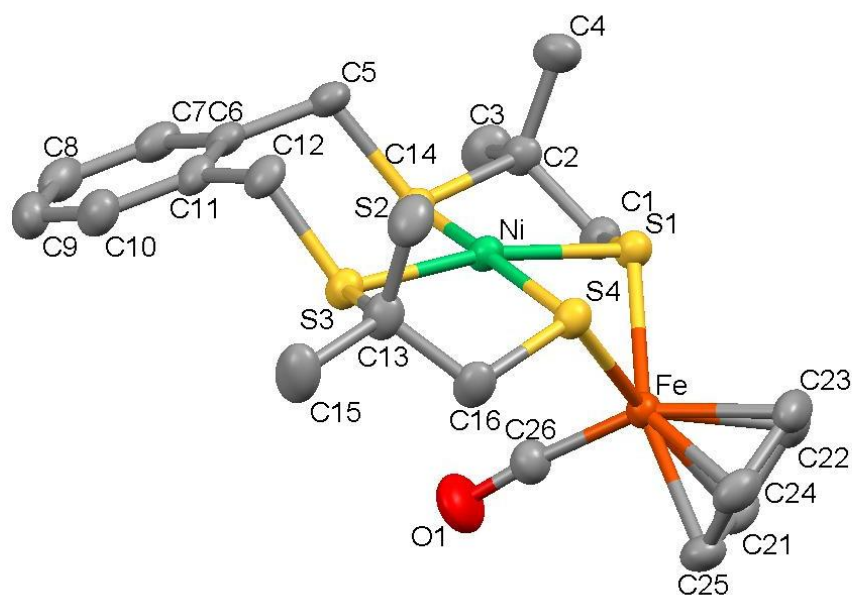
C(2)-C(3)	1.523(8)	C(2)-C(4)	1.531(7)
C(5)-C(6)	1.498(6)	C(6)-C(7)	1.396(6)
C(6)-C(11)	1.397(5)	C(7)-C(8)	1.385(7)
C(8)-C(9)	1.381(6)	C(9)-C(10)	1.388(6)
C(10)-C(11)	1.394(5)	C(11)-C(12)	1.505(5)
C(13)-C(14)	1.514(6)	C(13)-C(15)	1.528(6)
C(13)-C(16)	1.532(6)	C(21)-C(22)	1.382(7)
C(21)-C(25)	1.408(7)	C(22)-C(23)	1.442(7)
C(23)-C(24)	1.393(8)	C(24)-C(25)	1.409(8)
P(1)-C(37)	1.862(4)	P(1)-C(31)	1.875(4)
P(1)-C(43)	1.889(4)	C(31)-C(32)	1.520(7)
C(31)-C(36)	1.539(7)	C(32)-C(33)	1.540(8)
C(33)-C(34)	1.488(13)	C(34)-C(35)	1.484(12)
C(35)-C(36)	1.545(7)	C(37)-C(42)	1.532(6)
C(37)-C(38)	1.541(6)	C(38)-C(39)	1.518(9)
C(39)-C(40)	1.518(12)	C(40)-C(41)	1.529(10)
C(41)-C(42)	1.515(7)	C(43)-C(48)	1.532(5)
C(43)-C(44)	1.543(5)	C(44)-C(45)	1.525(7)
C(45)-C(46)	1.508(7)	C(46)-C(47)	1.530(7)
C(47)-C(48)	1.526(6)	P(2)-F(1)	1.550(4)
P(2)-F(2)	1.558(5)	P(2)-F(5)	1.572(4)
P(2)-F(4)	1.584(4)	P(2)-F(6)	1.586(4)
P(2)-F(3)	1.589(5)	C(51)-Cl(2B)	1.448(17)
C(51)-Cl(2A)	1.61(2)	C(51)-Cl(1A)	1.81(3)
C(51)-Cl(1B)	1.82(2)	C(21)-Ru-C(25)	37.91(19)
C(21)-Ru-C(22)	37.02(19)	C(25)-Ru-C(22)	63.13(19)
C(21)-Ru-C(24)	62.29(19)	C(25)-Ru-C(24)	37.4(2)
C(22)-Ru-C(24)	62.74(19)	C(21)-Ru-C(23)	62.11(19)
C(25)-Ru-C(23)	62.2(2)	C(22)-Ru-C(23)	38.1(2)
C(24)-Ru-C(23)	36.6(2)	C(21)-Ru-P(1)	92.44(13)
C(25)-Ru-P(1)	111.63(16)	C(22)-Ru-P(1)	108.51(14)
C(24)-Ru-P(1)	149.01(17)	C(23)-Ru-P(1)	146.51(16)
C(21)-Ru-S(2)	140.83(14)	C(25)-Ru-S(2)	104.82(14)
C(22)-Ru-S(2)	156.87(14)	C(24)-Ru-S(2)	95.42(14)
C(23)-Ru-S(2)	119.32(16)	P(1)-Ru-S(2)	94.17(4)
C(21)-Ru-S(1)	145.38(14)	C(25)-Ru-S(1)	158.12(15)
C(22)-Ru-S(1)	110.19(14)	C(24)-Ru-S(1)	120.76(17)
C(23)-Ru-S(1)	99.15(16)	P(1)-Ru-S(1)	90.23(6)
S(2)-Ru-S(1)	73.19(5)	C(21)-Ru-Ni	142.53(13)
C(25)-Ru-Ni	115.00(16)	C(22)-Ru-Ni	117.43(14)
C(24)-Ru-Ni	81.91(15)	C(23)-Ru-Ni	82.83(15)
P(1)-Ru-Ni	125.03(3)	S(2)-Ru-Ni	47.22(3)
S(1)-Ru-Ni	47.36(4)	S(2)-Ni-S(4)	170.14(4)
S(2)-Ni-S(1)	82.63(5)	S(4)-Ni-S(1)	90.55(6)
S(2)-Ni-S(3)	90.50(5)	S(4)-Ni-S(3)	95.31(5)
S(1)-Ni-S(3)	170.00(4)	S(2)-Ni-Ru	54.43(5)
S(4)-Ni-Ru	115.74(5)	S(1)-Ni-Ru	54.50(3)
S(3)-Ni-Ru	115.53(3)	C(1)-S(1)-Ni	101.93(15)
C(1)-S(1)-Ru	113.93(19)	Ni-S(1)-Ru	78.14(5)
C(16)-S(2)-Ni	102.23(14)	C(16)-S(2)-Ru	112.70(15)

Ni-S(2)-Ru	78.35(6)	C(12)-S(3)-C(13)	104.57(18)
C(12)-S(3)-Ni	112.12(14)	C(13)-S(3)-Ni	105.27(13)
C(5)-S(4)-C(2)	104.7(2)	C(5)-S(4)-Ni	111.29(15)
C(2)-S(4)-Ni	104.88(14)	C(2)-C(1)-S(1)	111.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	113.5(4)	C(1)-C(2)-C(4)	110.2(5)
C(3)-C(2)-C(4)	111.0(5)	C(1)-C(2)-S(4)	102.1(3)
C(3)-C(2)-S(4)	112.0(3)	C(4)-C(2)-S(4)	107.5(4)
C(6)-C(5)-S(4)	109.5(3)	C(7)-C(6)-C(11)	119.4(4)
C(7)-C(6)-C(5)	117.6(4)	C(11)-C(6)-C(5)	123.0(3)
C(8)-C(7)-C(6)	120.4(4)	C(9)-C(8)-C(7)	120.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)	119.2(4)	C(9)-C(10)-C(11)	121.1(4)
C(10)-C(11)-C(6)	119.3(3)	C(10)-C(11)-C(12)	118.3(3)
C(6)-C(11)-C(12)	122.4(3)	C(11)-C(12)-S(3)	109.5(3)
C(14)-C(13)-C(15)	112.2(4)	C(14)-C(13)-C(16)	111.9(4)
C(15)-C(13)-C(16)	110.4(4)	C(14)-C(13)-S(3)	112.2(3)
C(15)-C(13)-S(3)	107.9(3)	C(16)-C(13)-S(3)	101.8(2)
C(13)-C(16)-S(2)	111.6(3)	C(22)-C(21)-C(25)	110.1(5)
C(22)-C(21)-Ru	72.8(3)	C(25)-C(21)-Ru	71.7(3)
C(21)-C(22)-C(23)	106.3(5)	C(21)-C(22)-Ru	70.1(2)
C(23)-C(22)-Ru	71.9(2)	C(24)-C(23)-C(22)	108.2(5)
C(24)-C(23)-Ru	71.6(2)	C(22)-C(23)-Ru	69.9(2)
C(23)-C(24)-C(25)	108.4(5)	C(23)-C(24)-Ru	71.8(2)
C(25)-C(24)-Ru	69.7(2)	C(21)-C(25)-C(24)	107.0(5)
C(21)-C(25)-Ru	70.4(2)	C(24)-C(25)-Ru	72.9(3)
C(37)-P(1)-C(31)	102.1(2)	C(37)-P(1)-C(43)	108.33(18)
C(31)-P(1)-C(43)	102.49(19)	C(37)-P(1)-Ru	112.67(13)
C(31)-P(1)-Ru	113.40(14)	C(43)-P(1)-Ru	116.42(15)
C(32)-C(31)-C(36)	110.0(4)	C(32)-C(31)-P(1)	115.8(3)
C(36)-C(31)-P(1)	110.7(3)	C(31)-C(32)-C(33)	109.3(6)
C(34)-C(33)-C(32)	112.6(7)	C(35)-C(34)-C(33)	111.1(6)
C(34)-C(35)-C(36)	112.7(6)	C(31)-C(36)-C(35)	109.7(5)
C(42)-C(37)-C(38)	110.9(4)	C(42)-C(37)-P(1)	114.7(3)
C(38)-C(37)-P(1)	116.5(3)	C(39)-C(38)-C(37)	111.2(5)
C(38)-C(39)-C(40)	111.9(6)	C(39)-C(40)-C(41)	113.0(6)
C(42)-C(41)-C(40)	109.4(5)	C(41)-C(42)-C(37)	112.0(5)
C(48)-C(43)-C(44)	108.9(3)	C(48)-C(43)-P(1)	113.1(3)
C(44)-C(43)-P(1)	118.0(3)	C(45)-C(44)-C(43)	110.9(5)
C(46)-C(45)-C(44)	112.4(4)	C(45)-C(46)-C(47)	110.4(4)
C(48)-C(47)-C(46)	110.9(5)	C(47)-C(48)-C(43)	111.6(4)
F(1)-P(2)-F(2)	94.4(4)	F(1)-P(2)-F(5)	89.0(3)
F(2)-P(2)-F(5)	176.5(4)	F(1)-P(2)-F(4)	176.9(4)
F(2)-P(2)-F(4)	88.7(4)	F(5)-P(2)-F(4)	87.8(3)
F(1)-P(2)-F(6)	90.9(3)	F(2)-P(2)-F(6)	90.2(3)
F(5)-P(2)-F(6)	90.2(3)	F(4)-P(2)-F(6)	89.0(2)
F(1)-P(2)-F(3)	90.2(3)	F(2)-P(2)-F(3)	90.8(4)
F(5)-P(2)-F(3)	88.7(2)	F(4)-P(2)-F(3)	89.8(3)
F(6)-P(2)-F(3)	178.4(3)	Cl(2B)-C(51)-Cl(2A)	70.4(11)
Cl(2B)-C(51)-Cl(1A)	111.3(11)	Cl(2A)-C(51)-Cl(1A)	106.4(14)
Cl(2B)-C(51)-Cl(1B)	114.7(12)	Cl(2A)-C(51)-Cl(1B)	77.0(13)
Cl(1A)-C(51)-Cl(1B)	33.0(7)		

Table 4. Distances (Å) et angles (°) pour 10(OTf)₂

Ru-N(1)	2.066(4)	Ru-C(14)	2.182(6)
Ru-C(13)#1	2.188(4)	Ru-C(13)	2.188(4)
Ru-C(11)	2.195(5)	Ru-C(12)#1	2.218(4)
Ru-C(12)	2.218(4)	Ru-S(1)	2.4121(9)
Ru-S(1)#1	2.4121(9)	Ni-S(1)#1	2.1667(9)
Ni-S(1)	2.1668(9)	Ni-S(2)#1	2.1792(9)
Ni-S(2)	2.1792(9)	S(1)-C(1)	1.829(4)
S(2)-C(5)	1.834(4)	S(2)-C(2)	1.867(4)
C(1)-C(2)	1.532(5)	C(2)-C(4)	1.527(5)
C(2)-C(3)	1.529(6)	C(5)-C(6)	1.503(5)
C(6)-C(7)	1.397(5)	C(6)-C(6)#1	1.404(8)
C(7)-C(8)	1.389(7)	C(8)-C(8)#1	1.366(13)
C(11)-C(12)#1	1.373(6)	C(11)-C(12)	1.373(6)
C(11)-C(15)	1.521(10)	C(12)-C(13)	1.389(9)
C(12)-C(16)	1.523(8)	C(13)-C(14)	1.418(9)
C(13)-C(17)	1.528(8)	C(14)-C(13)#1	1.418(9)
C(14)-C(18)	1.511(11)	N(1)-C(21)	1.134(6)
C(21)-C(22)	1.454(7)	S(3)-O(3S3)	1.410(4)
S(3)-O(2S3)	1.416(5)	S(3)-O(1S3)	1.442(4)
S(3)-C(3S)	1.784(7)	F(1S3)-C(3S)	1.310(8)
F(2S3)-C(3S)	1.226(10)	F(3S3)-C(3S)	1.368(10)
N(1)-Ru-C(14)	166.6(2)	N(1)-Ru-C(13)#1	135.0(3)
C(14)-Ru-C(13)#1	37.9(2)	N(1)-Ru-C(13)	135.0(3)
C(14)-Ru-C(13)	37.9(2)	C(13)#1-Ru-C(13)	67.6(4)
N(1)-Ru-C(11)	87.75(18)	C(14)-Ru-C(11)	78.8(2)
C(13)#1-Ru-C(11)	65.97(19)	C(13)-Ru-C(11)	65.97(19)
N(1)-Ru-C(12)#1	101.80(18)	C(14)-Ru-C(12)#1	67.2(2)
C(13)#1-Ru-C(12)#1	36.8(2)	C(13)-Ru-C(12)#1	78.58(16)
C(11)-Ru-C(12)#1	36.25(16)	N(1)-Ru-C(12)	101.80(18)
C(14)-Ru-C(12)	67.2(2)	C(13)#1-Ru-C(12)	78.58(16)

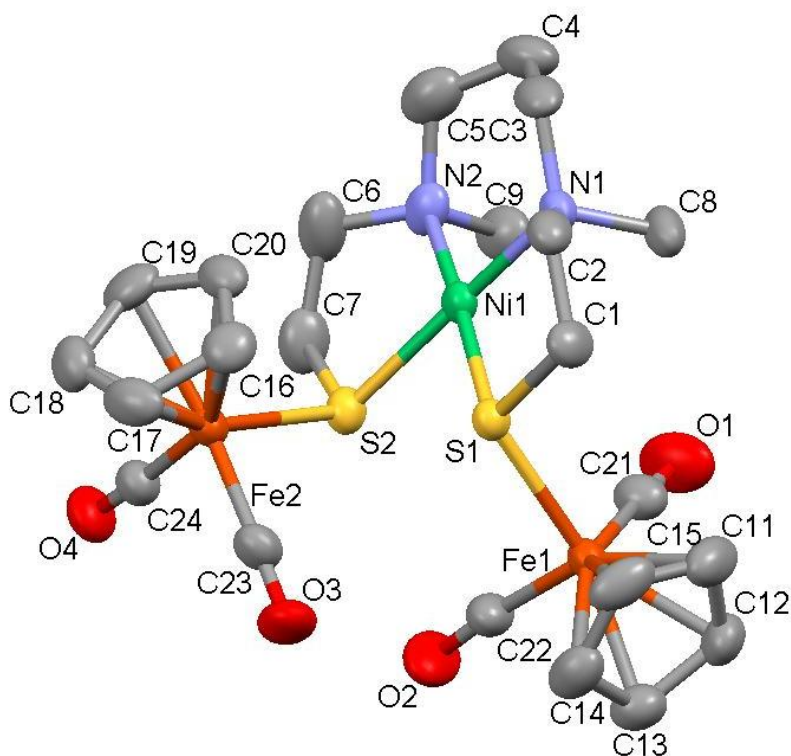
C(13)-Ru-C(12)	36.8(2)	C(11)-Ru-C(12)	36.26(16)
C(12)#1-Ru-C(12)	65.6(2)	N(1)-Ru-S(1)	90.27(9)
C(14)-Ru-S(1)	100.53(14)	C(13)#1-Ru-S(1)	132.6(2)
C(13)-Ru-S(1)	91.06(12)	C(11)-Ru-S(1)	143.68(2)
C(12)#1-Ru-S(1)	167.65(14)	C(12)-Ru-S(1)	109.60(13)
N(1)-Ru-S(1)#1	90.27(9)	C(14)-Ru-S(1)#1	100.53(14)
C(13)#1-Ru-S(1)#1	91.06(12)	C(13)-Ru-S(1)#1	132.6(2)
C(11)-Ru-S(1)#1	143.68(2)	C(12)#1-Ru-S(1)#1	109.60(13)
C(12)-Ru-S(1)#1	167.65(14)	S(1)-Ru-S(1)#1	72.55(4)
S(1)#1-Ni-S(1)	82.39(5)	S(1)#1-Ni-S(2)#1	91.30(3)
S(1)-Ni-S(2)#1	170.33(4)	S(1)#1-Ni-S(2)	170.33(4)
S(1)-Ni-S(2)	91.30(3)	S(2)#1-Ni-S(2)	93.97(5)
C(1)-S(1)-Ni	100.72(12)	C(1)-S(1)-Ru	115.57(13)
Ni-S(1)-Ru	88.48(3)	C(5)-S(2)-C(2)	105.23(18)
C(5)-S(2)-Ni	108.81(14)	C(2)-S(2)-Ni	104.24(11)
C(2)-C(1)-S(1)	109.1(2)	C(4)-C(2)-C(3)	111.8(4)
C(4)-C(2)-C(1)	109.9(3)	C(3)-C(2)-C(1)	112.5(3)
C(4)-C(2)-S(2)	108.1(3)	C(3)-C(2)-S(2)	112.2(3)
C(1)-C(2)-S(2)	101.8(2)	C(6)-C(5)-S(2)	110.4(3)
C(7)-C(6)-C(6)#1	119.0(3)	C(7)-C(6)-C(5)	118.5(4)
C(6)#1-C(6)-C(5)	122.5(2)	C(8)-C(7)-C(6)	120.9(5)
C(8)#1-C(8)-C(7)	120.1(3)	C(12)#1-C(11)-C(12)	122.2(6)
C(12)#1-C(11)-C(15)	118.9(3)	C(12)-C(11)-C(15)	118.9(3)
C(12)#1-C(11)-Ru	72.8(3)	C(12)-C(11)-Ru	72.8(3)
C(15)-C(11)-Ru	125.3(4)	C(11)-C(12)-C(13)	119.5(5)
C(11)-C(12)-C(16)	120.0(8)	C(13)-C(12)-C(16)	120.5(8)
C(11)-C(12)-Ru	71.0(3)	C(13)-C(12)-Ru	70.5(3)
C(16)-C(12)-Ru	131.3(4)	C(12)-C(13)-C(14)	120.2(5)
C(12)-C(13)-C(17)	118.9(10)	C(14)-C(13)-C(17)	120.9(9)
C(12)-C(13)-Ru	72.8(2)	C(14)-C(13)-Ru	70.8(3)
C(17)-C(13)-Ru	128.0(4)	C(13)#1-C(14)-C(13)	118.3(6)
C(13)#1-C(14)-C(18)	120.8(3)	C(13)-C(14)-C(18)	120.8(3)
C(13)#1-C(14)-Ru	71.3(3)	C(13)-C(14)-Ru	71.3(3)
C(18)-C(14)-Ru	129.0(5)	C(21)-N(1)-Ru	170.9(4)
N(1)-C(21)-C(22)	179.0(5)	O(3S3)-S(3)-O(2S3)	117.3(3)
O(3S3)-S(3)-O(1S3)	112.4(3)	O(2S3)-S(3)-O(1S3)	111.0(4)
O(3S3)-S(3)-C(3S)	105.4(3)	O(2S3)-S(3)-C(3S)	106.4(4)
O(1S3)-S(3)-C(3S)	103.0(4)	F(2S3)-C(3S)-F(1S3)	106.5(8)
F(2S3)-C(3S)-F(3S3)	110.3(8)	F(1S3)-C(3S)-F(3S3)	103.1(7)
F(2S3)-C(3S)-S(3)	115.9(6)	F(1S3)-C(3S)-S(3)	113.3(5)
F(3S3)-C(3S)-S(3)	107.0(6)		

Table 5. Distances (Å) et angles (°) pour 18(BF₄).CH₂Cl₂

Ni-S(1)	2.1670(9)	Ni-S(4)	2.1717(8)
Ni-S(3)	2.1803(8)	Ni-S(2)	2.1807(8)
Fe-C(26)	1.764(3)	Fe-C(25)	2.073(3)
Fe-C(21)	2.080(3)	Fe-C(24)	2.086(3)
Fe-C(22)	2.095(3)	Fe-C(23)	2.102(3)
Fe-S(4)	2.2862(9)	Fe-S(1)	2.3017(9)
S(1)-C(1)	1.830(3)	S(2)-C(5)	1.833(3)
S(2)-C(2)	1.859(3)	S(3)-C(12)	1.833(3)
S(3)-C(13)	1.864(3)	S(4)-C(16)	1.831(3)
O(1)-C(26)	1.143(4)	C(1)-C(2)	1.533(4)
C(2)-C(4)	1.520(4)	C(2)-C(3)	1.524(4)
C(5)-C(6)	1.507(4)	C(6)-C(7)	1.395(4)
C(6)-C(11)	1.403(4)	C(7)-C(8)	1.379(5)
C(8)-C(9)	1.382(5)	C(9)-C(10)	1.379(5)
C(10)-C(11)	1.393(4)	C(11)-C(12)	1.498(4)
C(13)-C(14)	1.516(5)	C(13)-C(15)	1.527(4)
C(13)-C(16)	1.530(4)	C(21)-C(22)	1.405(5)
C(21)-C(25)	1.424(4)	C(22)-C(23)	1.406(5)
C(23)-C(24)	1.413(5)	C(24)-C(25)	1.400(4)
B-F(2B)	1.11(5)	B-F(1B)	1.30(3)
B-F(4)	1.356(4)	B-F(3)	1.381(5)
B-F(1)	1.391(5)	B-F(2)	1.396(5)
B-F(3B)	1.40(6)	B-F(4B)	1.50(2)
C(27)-Cl(1)	1.752(4)	C(27)-Cl(2)	1.760(4)
S(1)-Ni-S(4)	80.92(3)	S(1)-Ni-S(3)	168.40(3)
S(4)-Ni-S(3)	91.38(3)	S(1)-Ni-S(2)	91.02(3)
S(4)-Ni-S(2)	169.54(3)	S(3)-Ni-S(2)	95.52(3)
C(26)-Fe-C(25)	90.54(14)	C(26)-Fe-C(21)	95.03(14)
C(25)-Fe-C(21)	40.12(13)	C(26)-Fe-C(24)	121.42(14)
C(25)-Fe-C(24)	39.34(12)	C(21)-Fe-C(24)	66.69(13)
C(26)-Fe-C(22)	130.67(14)	C(25)-Fe-C(22)	66.22(13)

C(21)-Fe-C(22)	39.32(13)	C(24)-Fe-C(22)	66.08(13)
C(26)-Fe-C(23)	156.51(14)	C(25)-Fe-C(23)	66.04(13)
C(21)-Fe-C(23)	66.19(13)	C(24)-Fe-C(23)	39.45(13)
C(22)-Fe-C(23)	39.16(13)	C(26)-Fe-S(4)	96.58(10)
C(25)-Fe-S(4)	123.89(9)	C(21)-Fe-S(4)	160.38(9)
C(24)-Fe-S(4)	93.73(9)	C(22)-Fe-S(4)	132.68(10)
C(23)-Fe-S(4)	98.17(10)	C(26)-Fe-S(1)	100.31(10)
C(25)-Fe-S(1)	156.60(10)	C(21)-Fe-S(1)	117.58(9)
C(24)-Fe-S(1)	137.99(10)	C(22)-Fe-S(1)	91.28(9)
C(23)-Fe-S(1)	100.98(10)	S(4)-Fe-S(1)	75.71(3)
C(1)-S(1)-Ni	101.17(10)	C(1)-S(1)-Fe	116.80(10)
Ni-S(1)-Fe	82.94(3)	C(5)-S(2)-C(2)	106.31(13)
C(5)-S(2)-Ni	111.38(11)	C(2)-S(2)-Ni	104.52(9)
C(12)-S(3)-C(13)	105.35(14)	C(12)-S(3)-Ni	110.28(11)
C(13)-S(3)-Ni	103.99(10)	C(16)-S(4)-Ni	101.25(10)
C(16)-S(4)-Fe	114.63(11)	Ni-S(4)-Fe	83.21(3)
C(2)-C(1)-S(1)	110.3(2)	C(4)-C(2)-C(3)	111.2(3)
C(4)-C(2)-C(1)	112.8(3)	C(3)-C(2)-C(1)	110.8(3)
C(4)-C(2)-S(2)	112.6(2)	C(3)-C(2)-S(2)	108.0(2)
C(1)-C(2)-S(2)	100.97(18)	C(6)-C(5)-S(2)	109.16(19)
C(7)-C(6)-C(11)	119.1(3)	C(7)-C(6)-C(5)	118.4(3)
C(11)-C(6)-C(5)	122.5(3)	C(8)-C(7)-C(6)	121.0(3)
C(7)-C(8)-C(9)	120.2(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.3(3)
C(9)-C(10)-C(11)	121.7(3)	C(10)-C(11)-C(6)	118.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)	118.7(3)	C(6)-C(11)-C(12)	122.6(3)
C(11)-C(12)-S(3)	108.9(2)	C(14)-C(13)-C(15)	111.9(3)
C(14)-C(13)-C(16)	112.2(3)	C(15)-C(13)-C(16)	110.6(3)
C(14)-C(13)-S(3)	111.9(2)	C(15)-C(13)-S(3)	107.9(2)
C(16)-C(13)-S(3)	101.92(19)	C(13)-C(16)-S(4)	110.2(2)
C(22)-C(21)-C(25)	107.2(3)	C(22)-C(21)-Fe	70.93(18)
C(25)-C(21)-Fe	69.69(17)	C(21)-C(22)-C(23)	108.6(3)
C(21)-C(22)-Fe	69.75(18)	C(23)-C(22)-Fe	70.67(18)
C(22)-C(23)-C(24)	107.9(3)	C(22)-C(23)-Fe	70.17(18)
C(24)-C(23)-Fe	69.70(18)	C(25)-C(24)-C(23)	107.9(3)
C(25)-C(24)-Fe	69.81(18)	C(23)-C(24)-Fe	70.85(18)
C(24)-C(25)-C(21)	108.3(3)	C(24)-C(25)-Fe	70.85(18)
C(21)-C(25)-Fe	70.19(17)	O(1)-C(26)-Fe	174.0(3)
F(2B)-B-F(1B)	129(3)	F(2B)-B-F(4)	135(2)
F(1B)-B-F(4)	76.7(16)	F(2B)-B-F(3)	68(3)
F(1B)-B-F(3)	150.1(18)	F(4)-B-F(3)	110.1(3)
F(2B)-B-F(1)	111(2)	F(1B)-B-F(1)	45.3(17)
F(4)-B-F(1)	111.7(4)	F(3)-B-F(1)	108.2(3)
F(2B)-B-F(2)	41(3)	F(1B)-B-F(2)	95.6(16)
F(4)-B-F(2)	110.5(3)	F(3)-B-F(2)	108.2(3)
F(1)-B-F(2)	108.1(3)	F(2B)-B-F(3B)	123(4)
F(1B)-B-F(3B)	98(3)	F(4)-B-F(3B)	81(3)
F(3)-B-F(3B)	56(3)	F(1)-B-F(3B)	76(3)
F(2)-B-F(3B)	164(3)	F(2B)-B-F(4B)	100(2)
F(1B)-B-F(4B)	105.9(19)	F(4)-B-F(4B)	35.2(9)
F(3)-B-F(4B)	93.0(10)	F(1)-B-F(4B)	146.6(10)

F(2)-B-F(4B)	88.4(10)	F(3B)-B-F(4B)	96(3)
Cl(1)-C(27)-Cl(2)	112.4(2)		

Table 6. Distances (Å) et angles (°) pour 19(BF₄)₂.CH₂Cl₂

Fe(1)-C(21)	1.769(5)	Fe(1)-C(22)	1.770(5)
Fe(1)-C(11)	2.081(6)	Fe(1)-C(12)	2.087(5)
Fe(1)-C(13)	2.099(5)	Fe(1)-C(15)	2.110(5)
Fe(1)-C(14)	2.115(5)	Fe(1)-S(1)	2.3120(13)
Fe(2)-C(24)	1.786(5)	Fe(2)-C(23)	1.809(5)
Fe(2)-C(19)	2.078(5)	Fe(2)-C(17)	2.084(5)
Fe(2)-C(18)	2.091(5)	Fe(2)-C(16)	2.096(5)
Fe(2)-C(20)	2.109(5)	Fe(2)-S(2)	2.3023(13)
Ni(1)-N(1)	1.987(4)	Ni(1)-N(2)	1.988(4)
Ni(1)-S(2)	2.1863(12)	Ni(1)-S(1)	2.1987(12)
S(1)-C(1)	1.825(4)	S(2)-C(7)	1.821(5)
O(1)-C(21)	1.131(6)	O(2)-C(22)	1.149(6)
O(3)-C(23)	1.125(6)	O(4)-C(24)	1.140(6)
N(1)-C(8)	1.490(6)	N(1)-C(3)	1.501(6)
N(1)-C(2)	1.507(7)	N(2)-C(6)	1.482(7)
N(2)-C(9)	1.486(6)	N(2)-C(5)	1.496(7)
C(1)-C(2)	1.512(6)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.506(8)
C(3)-H(3A)	0.9900	C(3)-H(3B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.502(9)	C(4)-H(4A)	0.9900
C(4)-H(4B)	0.9900	C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900	C(6)-C(7)	1.515(9)
C(6)-H(6A)	0.9900	C(6)-H(6B)	0.9900

C(7)-H(7A)	0.9900	C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-H(8A)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
C(11)-C(15)	1.401(8)	C(11)-C(12)	1.425(8)
C(11)-H(11)	1.0000	C(12)-C(13)	1.419(7)
C(12)-H(12)	1.0000	C(13)-C(14)	1.406(8)
C(13)-H(13)	1.0000	C(14)-C(15)	1.401(8)
C(14)-H(14)	1.0000	C(15)-H(15)	1.0000
C(16)-C(20)	1.388(7)	C(16)-C(17)	1.435(7)
C(16)-H(16)	1.0000	C(17)-C(18)	1.395(8)
C(17)-H(17)	1.0000	C(18)-C(19)	1.419(7)
C(18)-H(18)	1.0000	C(19)-C(20)	1.388(8)
C(19)-H(19)	1.0000	C(20)-H(20)	1.0000
B(1)-F(4B)	1.09(2)	B(1)-F(2B)	1.31(3)
B(1)-F(3B)	1.34(3)	B(1)-F(3)	1.365(8)
B(1)-F(1)	1.374(6)	B(1)-F(2)	1.385(8)
B(1)-F(4)	1.388(8)	B(2)-F(11)	1.366(6)
B(2)-F(12)	1.387(6)	B(2)-F(14)	1.388(7)
B(2)-F(13)	1.394(6)	C(31)-Cl(2)	1.585(11)
C(31)-Cl(1B)	1.613(9)	C(31)-Cl(2B)	1.902(11)
C(31)-Cl(1)	1.909(10)	C(31)-H(31A)	0.9900
C(31)-H(31B)	0.9900	C(21)-Fe(1)-C(22)	91.6(3)
C(21)-Fe(1)-C(11)	101.7(3)	C(22)-Fe(1)-C(11)	154.6(2)
C(21)-Fe(1)-C(12)	91.1(2)	C(22)-Fe(1)-C(12)	119.4(2)
C(11)-Fe(1)-C(12)	40.0(2)	C(21)-Fe(1)-C(13)	118.0(2)
C(22)-Fe(1)-C(13)	88.3(2)	C(11)-Fe(1)-C(13)	66.4(2)
C(12)-Fe(1)-C(13)	39.6(2)	C(21)-Fe(1)-C(15)	138.9(3)
C(22)-Fe(1)-C(15)	129.1(3)	C(11)-Fe(1)-C(15)	39.0(2)
C(12)-Fe(1)-C(15)	65.8(2)	C(13)-Fe(1)-C(15)	65.2(2)
C(21)-Fe(1)-C(14)	156.0(2)	C(22)-Fe(1)-C(14)	93.6(3)
C(11)-Fe(1)-C(14)	65.9(2)	C(12)-Fe(1)-C(14)	66.0(2)
C(13)-Fe(1)-C(14)	39.0(2)	C(15)-Fe(1)-C(14)	38.7(2)
C(21)-Fe(1)-S(1)	95.14(17)	C(22)-Fe(1)-S(1)	95.62(17)
C(11)-Fe(1)-S(1)	104.46(16)	C(12)-Fe(1)-S(1)	144.29(16)
C(13)-Fe(1)-S(1)	146.55(15)	C(15)-Fe(1)-S(1)	87.26(15)
C(14)-Fe(1)-S(1)	107.57(15)	C(24)-Fe(2)-C(23)	94.8(2)
C(24)-Fe(2)-C(19)	98.3(2)	C(23)-Fe(2)-C(19)	156.4(2)
C(24)-Fe(2)-C(17)	118.3(2)	C(23)-Fe(2)-C(17)	90.2(2)
C(19)-Fe(2)-C(17)	66.3(2)	C(24)-Fe(2)-C(18)	90.3(2)
C(23)-Fe(2)-C(18)	121.1(2)	C(19)-Fe(2)-C(18)	39.8(2)
C(17)-Fe(2)-C(18)	39.0(2)	C(24)-Fe(2)-C(16)	156.4(2)
C(23)-Fe(2)-C(16)	94.9(2)	C(19)-Fe(2)-C(16)	66.1(2)
C(17)-Fe(2)-C(16)	40.2(2)	C(18)-Fe(2)-C(16)	66.3(2)
C(24)-Fe(2)-C(20)	134.8(2)	C(23)-Fe(2)-C(20)	130.2(2)
C(19)-Fe(2)-C(20)	38.7(2)	C(17)-Fe(2)-C(20)	65.24(19)
C(18)-Fe(2)-C(20)	65.1(2)	C(16)-Fe(2)-C(20)	38.5(2)
C(24)-Fe(2)-S(2)	88.64(16)	C(23)-Fe(2)-S(2)	90.53(16)
C(19)-Fe(2)-S(2)	109.23(15)	C(17)-Fe(2)-S(2)	152.85(17)
C(18)-Fe(2)-S(2)	148.35(16)	C(16)-Fe(2)-S(2)	112.78(15)

C(20)-Fe(2)-S(2)	94.13(13)	N(1)-Ni(1)-N(2)	96.32(17)
N(1)-Ni(1)-S(2)	173.45(12)	N(2)-Ni(1)-S(2)	89.17(13)
N(1)-Ni(1)-S(1)	89.06(12)	N(2)-Ni(1)-S(1)	173.95(13)
S(2)-Ni(1)-S(1)	85.65(4)	C(1)-S(1)-Ni(1)	99.46(16)
C(1)-S(1)-Fe(1)	107.56(17)	Ni(1)-S(1)-Fe(1)	116.46(5)
C(7)-S(2)-Ni(1)	99.60(19)	C(7)-S(2)-Fe(2)	108.15(19)
Ni(1)-S(2)-Fe(2)	111.79(5)	C(8)-N(1)-C(3)	109.0(3)
C(8)-N(1)-C(2)	109.5(4)	C(3)-N(1)-C(2)	103.9(4)
C(8)-N(1)-Ni(1)	110.5(3)	C(3)-N(1)-Ni(1)	117.2(3)
C(2)-N(1)-Ni(1)	106.2(3)	C(6)-N(2)-C(9)	109.4(5)
C(6)-N(2)-C(5)	105.2(5)	C(9)-N(2)-C(5)	107.2(4)
C(6)-N(2)-Ni(1)	111.5(3)	C(9)-N(2)-Ni(1)	105.1(3)
C(5)-N(2)-Ni(1)	118.2(3)	C(2)-C(1)-S(1)	107.7(3)
C(2)-C(1)-H(1A)	110.2	S(1)-C(1)-H(1A)	110.2
C(2)-C(1)-H(1B)	110.2	S(1)-C(1)-H(1B)	110.2
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.5	N(1)-C(2)-C(1)	110.9(4)
N(1)-C(2)-H(2A)	109.5	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
N(1)-C(2)-H(2B)	109.5	C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.1	N(1)-C(3)-C(4)	114.6(4)
N(1)-C(3)-H(3A)	108.6	C(4)-C(3)-H(3A)	108.6
N(1)-C(3)-H(3B)	108.6	C(4)-C(3)-H(3B)	108.6
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.6	C(5)-C(4)-C(3)	112.1(4)
C(5)-C(4)-H(4A)	109.2	C(3)-C(4)-H(4A)	109.2
C(5)-C(4)-H(4B)	109.2	C(3)-C(4)-H(4B)	109.2
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.9	N(2)-C(5)-C(4)	116.3(5)
N(2)-C(5)-H(5A)	108.2	C(4)-C(5)-H(5A)	108.2
N(2)-C(5)-H(5B)	108.2	C(4)-C(5)-H(5B)	108.2
H(5A)-C(5)-H(5B)	107.4	N(2)-C(6)-C(7)	110.9(5)
N(2)-C(6)-H(6A)	109.5	C(7)-C(6)-H(6A)	109.5
N(2)-C(6)-H(6B)	109.5	C(7)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.1	C(6)-C(7)-S(2)	109.1(4)
C(6)-C(7)-H(7A)	109.9	S(2)-C(7)-H(7A)	109.9
C(6)-C(7)-H(7B)	109.9	S(2)-C(7)-H(7B)	109.9
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.3	N(1)-C(8)-H(8A)	109.5
N(1)-C(8)-H(8B)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
N(1)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	N(2)-C(9)-H(9A)	109.5
N(2)-C(9)-H(9B)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
N(2)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(15)-C(11)-C(12)	107.7(5)
C(15)-C(11)-Fe(1)	71.6(3)	C(12)-C(11)-Fe(1)	70.3(3)
C(15)-C(11)-H(11)	126.1	C(12)-C(11)-H(11)	126.1
Fe(1)-C(11)-H(11)	126.1	C(13)-C(12)-C(11)	107.2(5)
C(13)-C(12)-Fe(1)	70.6(3)	C(11)-C(12)-Fe(1)	69.8(3)
C(13)-C(12)-H(12)	126.4	C(11)-C(12)-H(12)	126.4
Fe(1)-C(12)-H(12)	126.4	C(14)-C(13)-C(12)	108.3(5)
C(14)-C(13)-Fe(1)	71.1(3)	C(12)-C(13)-Fe(1)	69.7(3)
C(14)-C(13)-H(13)	125.9	C(12)-C(13)-H(13)	125.9
Fe(1)-C(13)-H(13)	125.9	C(15)-C(14)-C(13)	107.9(5)
C(15)-C(14)-Fe(1)	70.5(3)	C(13)-C(14)-Fe(1)	69.9(3)

C(15)-C(14)-H(14)	126.1	C(13)-C(14)-H(14)	126.1
Fe(1)-C(14)-H(14)	126.1	C(14)-C(15)-C(11)	109.0(5)
C(14)-C(15)-Fe(1)	70.8(3)	C(11)-C(15)-Fe(1)	69.3(3)
C(14)-C(15)-H(15)	125.5	C(11)-C(15)-H(15)	125.5
Fe(1)-C(15)-H(15)	125.5	C(20)-C(16)-C(17)	106.4(5)
C(20)-C(16)-Fe(2)	71.2(3)	C(17)-C(16)-Fe(2)	69.5(3)
C(20)-C(16)-H(16)	126.8	C(17)-C(16)-H(16)	126.8
Fe(2)-C(16)-H(16)	126.8	C(18)-C(17)-C(16)	108.1(4)
C(18)-C(17)-Fe(2)	70.8(3)	C(16)-C(17)-Fe(2)	70.4(3)
C(18)-C(17)-H(17)	126.0	C(16)-C(17)-H(17)	126.0
Fe(2)-C(17)-H(17)	126.0	C(17)-C(18)-C(19)	108.0(5)
C(17)-C(18)-Fe(2)	70.2(3)	C(19)-C(18)-Fe(2)	69.6(3)
C(17)-C(18)-H(18)	126.0	C(19)-C(18)-H(18)	126.0
Fe(2)-C(18)-H(18)	126.0	C(20)-C(19)-C(18)	107.2(5)
C(20)-C(19)-Fe(2)	71.9(3)	C(18)-C(19)-Fe(2)	70.6(3)
C(20)-C(19)-H(19)	126.3	C(18)-C(19)-H(19)	126.3
Fe(2)-C(19)-H(19)	126.3	C(19)-C(20)-C(16)	110.2(5)
C(19)-C(20)-Fe(2)	69.4(3)	C(16)-C(20)-Fe(2)	70.2(3)
C(19)-C(20)-H(20)	124.8	C(16)-C(20)-H(20)	124.8
Fe(2)-C(20)-H(20)	124.8	O(1)-C(21)-Fe(1)	176.1(5)
O(2)-C(22)-Fe(1)	174.1(5)	O(3)-C(23)-Fe(2)	178.3(5)
O(4)-C(24)-Fe(2)	176.6(5)	F(4B)-B(1)-F(2B)	122(3)
F(4B)-B(1)-F(3B)	125(4)	F(2B)-B(1)-F(3B)	107(2)
F(4B)-B(1)-F(3)	151(3)	F(2B)-B(1)-F(3)	61.8(18)
F(3B)-B(1)-F(3)	46.1(13)	F(4B)-B(1)-F(1)	97(2)
F(2B)-B(1)-F(1)	100.0(15)	F(3B)-B(1)-F(1)	96.5(16)
F(3)-B(1)-F(1)	110.9(6)	F(4B)-B(1)-F(2)	67(3)
F(2B)-B(1)-F(2)	55.7(17)	F(3B)-B(1)-F(2)	149.4(13)
F(3)-B(1)-F(2)	108.5(6)	F(1)-B(1)-F(2)	110.6(5)
F(4B)-B(1)-F(4)	52(4)	F(2B)-B(1)-F(4)	147.5(16)
F(3B)-B(1)-F(4)	73.4(19)	F(3)-B(1)-F(4)	107.2(5)
F(1)-B(1)-F(4)	112.3(5)	F(2)-B(1)-F(4)	107.1(6)
F(11)-B(2)-F(12)	109.2(4)	F(11)-B(2)-F(14)	111.8(5)
F(12)-B(2)-F(14)	110.1(4)	F(11)-B(2)-F(13)	109.2(4)
F(12)-B(2)-F(13)	109.3(4)	F(14)-B(2)-F(13)	107.3(5)
Cl(2)-C(31)-Cl(1B)	79.5(7)	Cl(2)-C(31)-Cl(2B)	31.9(7)
Cl(1B)-C(31)-Cl(2B)	110.7(8)	Cl(2)-C(31)-Cl(1)	108.0(8)
Cl(1B)-C(31)-Cl(1)	30.6(9)	Cl(2B)-C(31)-Cl(1)	136.2(6)
Cl(2)-C(31)-H(31A)	110.1	Cl(1B)-C(31)-H(31A)	111.2
Cl(2B)-C(31)-H(31A)	103.8	Cl(1)-C(31)-H(31A)	110.1
Cl(2)-C(31)-H(31B)	110.1	Cl(1B)-C(31)-H(31B)	132.5
Cl(2B)-C(31)-H(31B)	83.6	Cl(1)-C(31)-H(31B)	110.1
H(31A)-C(31)-H(31B)	108.4		

Annexe 1

Caractérisations électrochimiques et propriétés électrocatalytiques des complexes précurseurs de nickel et de ruthénium

Le voltammogramme cyclique du complexe mononucléaire de nickel [Ni(xbsms)] dans le DMF présente une vague cathodique bi-électronique irréversible à $-1,48$ V vs Ag/AgCl et une vague anodique irréversible à $0,65$ vs Ag/AgCl (Figure 126). Ces processus pourraient correspondre aux couples $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ et $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ respectivement. Cependant, ils peuvent également impliquer les atomes de soufre du ligand, ces derniers étant connus pour être non innocents.^{175, 176}

Le voltammogramme cyclique dans le DMF du deuxième complexe mononucléaire de nickel utilisé [Ni(N₂S₂)] ne présente qu'une vague anodique irréversible à $0,34$ vs Ag/AgCl sur la gamme de potentiels balayés (Figure 126). Maroney et coll. attribuent ce processus à l'oxydation des atomes de soufre du ligand. En effet, sous ajout d'un sel de nickel, un composé trinuéculaire est formé : un processus de réduction pseudo-réversible apparaît et l'oxydation irréversible à $0,34$ vs Ag/AgCl n'est plus observée.¹²⁹

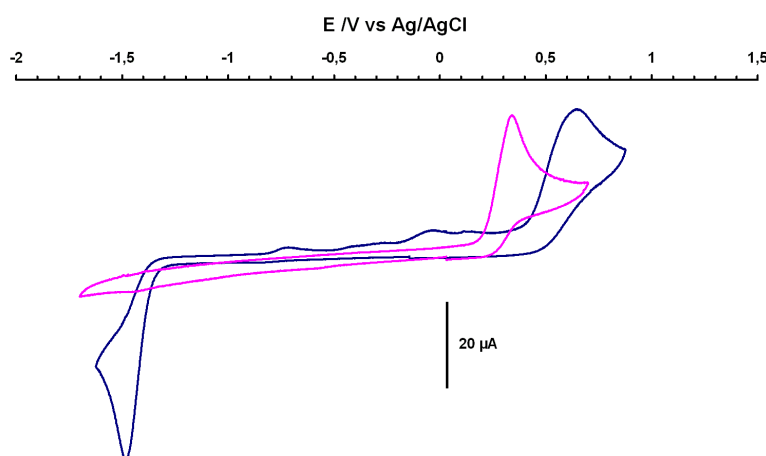


Figure 126 : voltammogrammes cycliques des complexes [Ni(xbsms)] (courbe bleue) et [Ni(N₂S₂)] (courbe rose) ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

Le voltammogramme cyclique du complexe mononucléaire [CpRu(CH₃CN)₃](PF₆) dans le DMF présente une vague anodique irréversible à $0,57$ vs Ag/AgCl. Le voltammogramme

cyclique du complexe mononucléaire $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ dans le DMF ne présente pas de processus rédox particulier entre 0,8 et $-1,8$ V vs Ag/AgCl.

L'ajout croissant de triéthylammonium sous forme d'un sel de chlorure ou de tétrafluoroborate, à des solutions électrolytiques des complexes $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$, $\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)$, $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ et $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ dans le DMF, entraîne l'apparition d'une nouvelle vague cathodique catalytique (Figure 127 à Figure 130) à $-1,46$, $-1,60$, $-1,57$ et $-1,41$ V vs Ag/AgCl respectivement (valeurs prises à trois équivalents d'acide ajoutés).

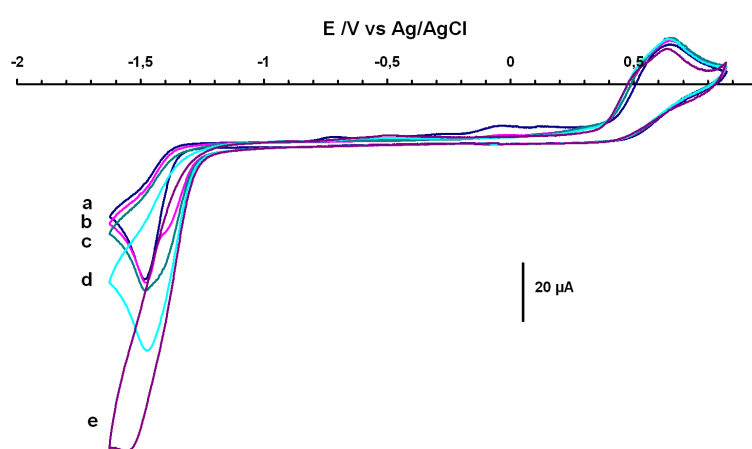


Figure 127 : voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

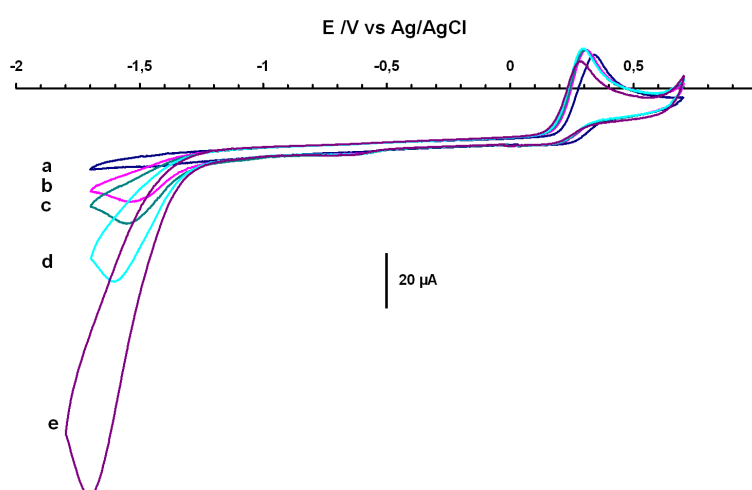


Figure 128 : voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

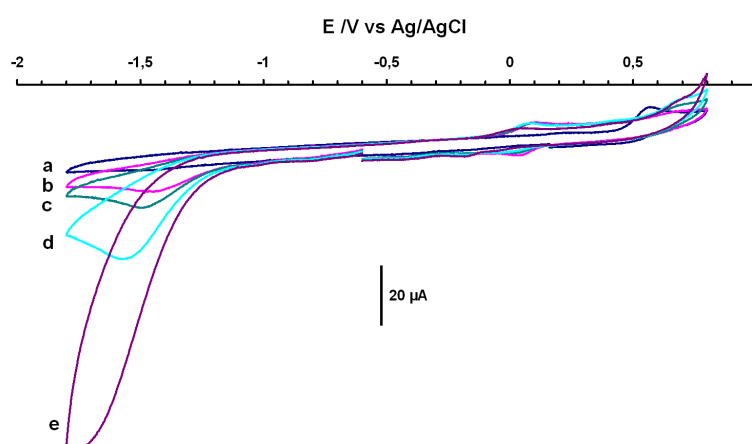


Figure 129 : voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

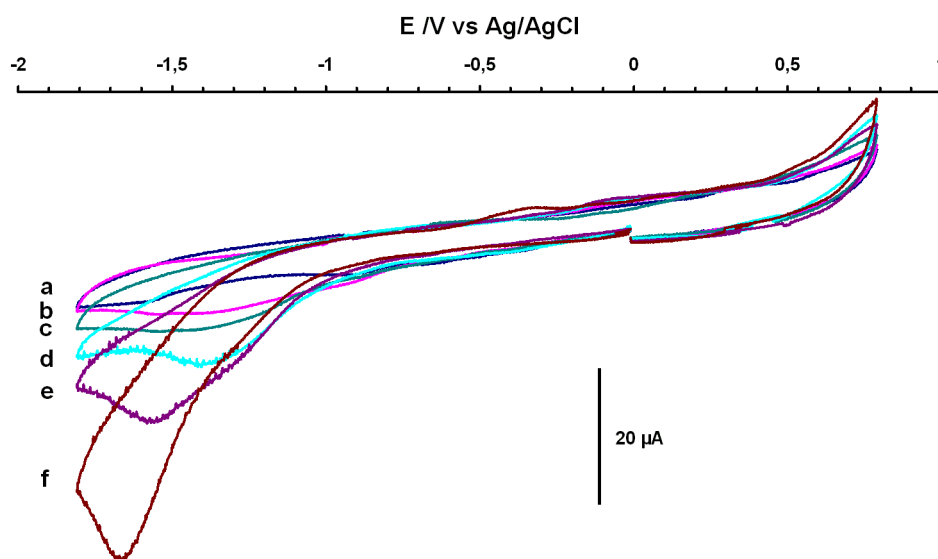


Figure 130 : voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide Et_3NHCl (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 5 éq ; f) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

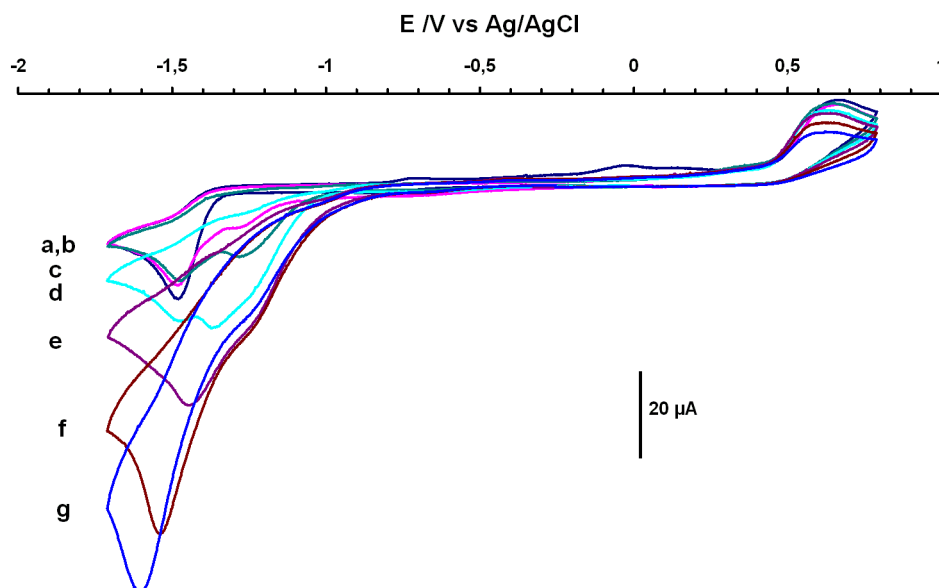


Figure 131 : voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})]$ ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) en présence de plusieurs équivalents de l'acide CF_3COOH (a) 0 éq ; b) 1 éq ; c) 1,5 éq ; d) 3 éq ; e) 5 éq ; f) 8 éq ; g) 10 éq) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

Blancs des acides

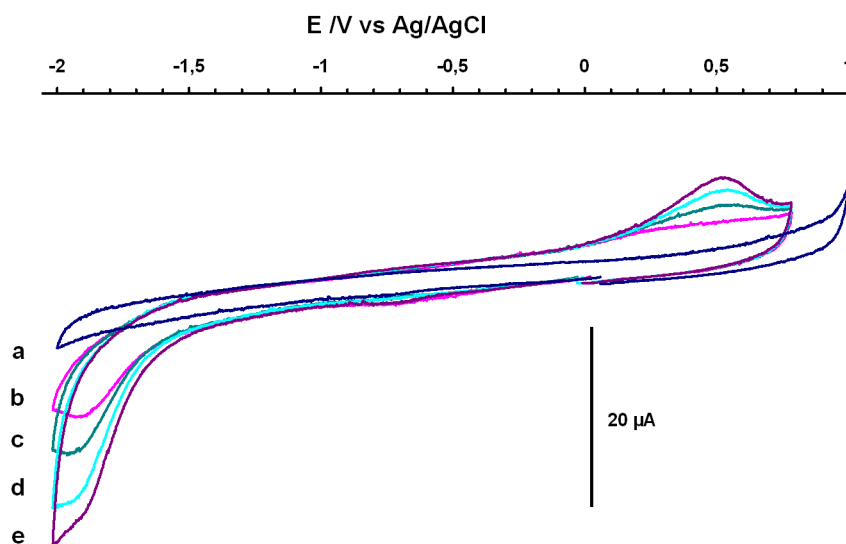


Figure 132 : voltammogrammes cycliques en présence de plusieurs concentrations de l'acide Et_3NHCl (a) 0 mM ; b) 1 mM ; c) 1,5 mM ; d) 3 mM ; e) 10 mM) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

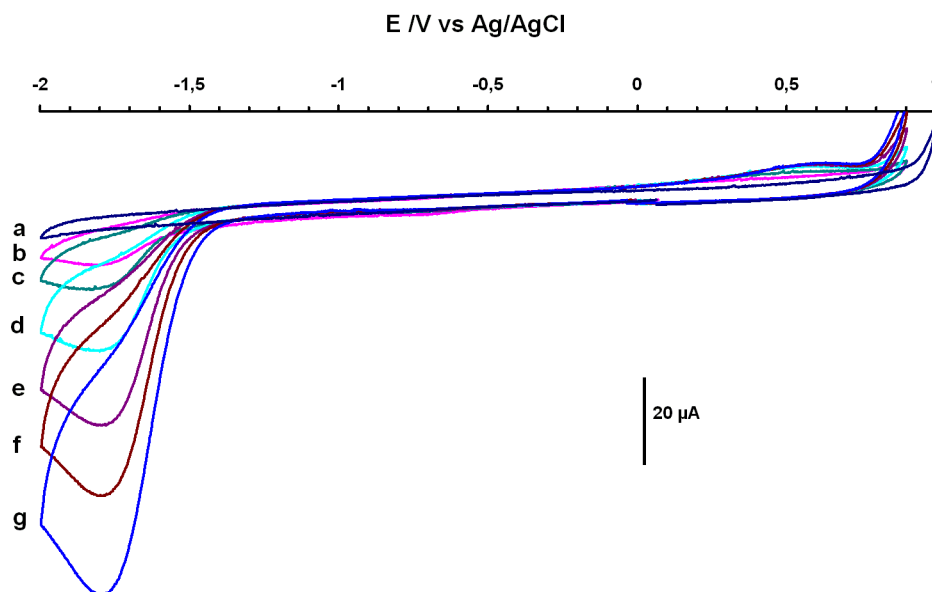


Figure 133 : voltammogrammes cycliques en présence de plusieurs concentrations de l'acide Et_3NHBF_4 (a) 0 mM ; b) 1 mM ; c) 1,5 mM; d) 3 mM ; e) 5 mM ; f) 7 mM; g) 10 mM) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

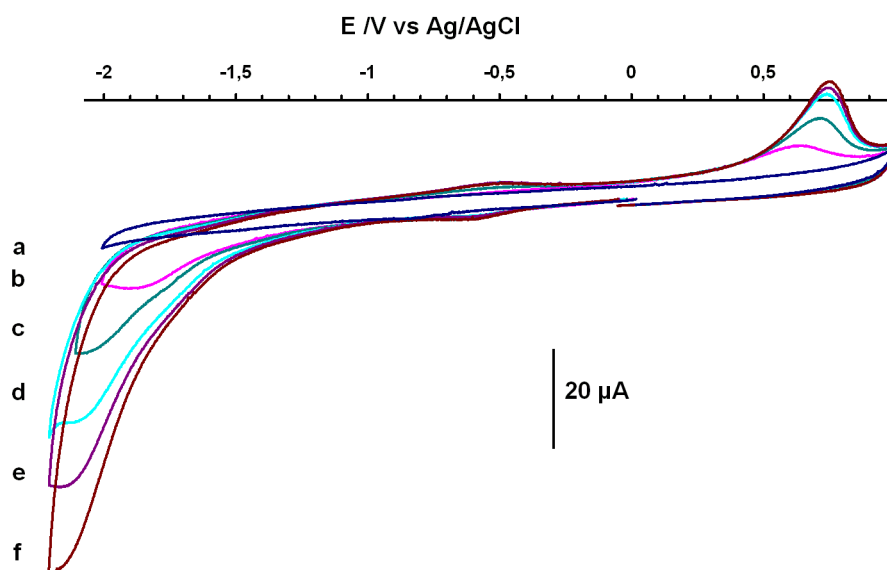


Figure 134 : voltammogrammes cycliques en présence de plusieurs concentrations de l'acide CF_3COOH (a) 0 mM ; b) 1,5 mM ; c) 3 mM; d) 5 mM ; e) 7 mM ; f) 10 mM) enregistrés dans une solution de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans le DMF ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) sur une électrode de carbone vitreux à 100 mV.s^{-1}

Annexe 2

Données DFT supplémentaires

Complexe $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{RuCp}(\text{dmsO})]^+$:

Liaison (Å) / angle (°)	RX	BP86	B3LYP
Ni-Ru	2.990(3)	3.016	3.178
Ru-S _{DMSO}	2.274(6)	2.345	2.382
Ru-Cp	1.824	1.862	1.878
Ru-S _{1A}	2.405(4)	2.451	2.485
Ru-S ₁	2.405(4)	2.451	2.485
Ni-S _{1A}	2.172(4)	2.226	2.225
Ni-S ₁	2.172(4)	2.226	2.225
Ni-S _{2A}	2.187(4)	2.232	2.268
Ni-S ₂	2.187(4)	2.232	2.268
Ni-Ru-Cp	115.8	115.6	121.1
S _{DMSO} -Ru-Cp	129.6	129.6	128.8
Ni-Ru-S _{DMSO}	114.6	114.8	110.0
Ni-2S-Ru	113.8	112.4	121.6
2S-Ni-2S	170.3	172.1	173.5

Tableau 24 : comparaison de la structure obtenue par diffraction des rayons X et des structures calculées par DFT (LACV3P++) de 2⁺.**

liaison (Å) / angle (°)	2	[NiRu]	[NiRuH] ⁺ (terminal)	[NiRuH] (terminal)	[NiHRu] ⁺ (pontant)	[NiHRu] (pontant)	[NiRu] ⁺ + H ₂	[NiRu] ⁺
Ni-Ru	2,654	2,669	2,846	2,724	2,666	2,803	2,796	2,817
Ru-S _{DMSO}	3,840	–	–	–	–	–	–	–
Ru-H	–	–	1,604	1,598	1,671	1,659	~ 7,0	–
Ni-H	–	–	–	–	1,726	1,938	~ 9,6	–
Ni-H-Ru	–	–	–	–	103,4	102,1	–	–
Ru-Cp	1,802	1,801	1,918	1,907	1,872	1,888	1,807	1,809
Ni-Ru-Cp	134,9	135,2	133,9	129,7	144,2	164,4	135,6	137,0
Ni-2S-Ru	96,8	97,5	109,6	101,9	96,1	103,2	105,2	106,7
2S-Ni-2S	170,3	173,2	172,3	173,1	179,4	173,8	172,0	173,1

Tableau 25 : caractéristiques structurales des intermédiaires impliqués dans le cycle catalytique de production de H₂ et obtenus à partir du composé 2⁺. Les structures de ces différents intermédiaires ont été optimisées dans le DMF par calcul DFT (BP86 / LACV3P++).**

atome	[NiRu]	[NiRuH] ⁺ terminal	[NiHRu] ⁺ pontant	[NiRuH] terminal	[NiHRu] pontant	[NiRu] ⁺
Ni	0,662	0,121	0,761	- 0,372	0	0
Ru	- 0,046	0,577	- 0,172	0,484	0	0
S1	0,117	0,061	0,119	- 0,075	0	0
S2	0,118	0,061	0,140	- 0,018	0	0
S3	0,069	- 0,002	0,085	- 0,073	0	0
S4	0,069	- 0,002	0,085	- 0,070	0	0

Tableau 26 : densités de spin des intermédiaires du cycle catalytique de production d'hydrogène du complexe [Ni(xbsms)RuCp(dmsso)]⁺ (2⁺). Les structures de ces différents intermédiaires ont été optimisées dans le DMF par calcul DFT (BP86 / LACV3P++).**

atome	[NiRuCp (dmsso)] ⁺	[NiRu]	[NiRuH] ⁺ terminal	[NiHRu] ⁺ pontant	[NiRuH] terminal	[NiHRu] pontant	[NiRu] ⁺
Ni	0,310	0,380	0,292	0,506	- 0,677	0,247	0,247
Ru	- 0,010	0,189	0,184	0,495	- 0,308	0,239	0,195
H			- 0,128	- 0,213	- 0,213	- 0,258	
S1	- 0,303	- 0,543	- 0,227	- 0,414	0,037	- 0,538	- 0,263
S2	- 0,303	- 0,543	- 0,226	- 0,432	0,070	- 0,341	- 0,264
S3	- 0,158	- 0,255	- 0,199	- 0,217	0,409	- 0,117	- 0,206
S4	- 0,158	- 0,245	- 0,198	- 0,211	0,407	- 0,130	- 0,205
total 4S	- 0,922	- 1,586	- 0,850	- 1,274	0,923	- 1,127	- 0,938

Tableau 27 : charges atomiques (ESP) des intermédiaires du cycle catalytique de production d'hydrogène du complexe [Ni(xbsms)RuCp(dmsso)]⁺ (2⁺). La structure RX est optimisée (BP86) dans le vide, les autres structures dans le DMF.

Références bibliographiques

1. Armaroli, N.; Balzani, V., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52-66.
2. Turner, J.; Sverdrup, G.; Mann, M. K.; Maness, P. C.; Kroposki, B.; Ghirardi, M.; Evans, R. J.; Blake, D., *Int. J. Energy Res.* **2008**, *32*, 379-407.
3. Gordon, R. B.; Bertram, M.; Graedel, T. E., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 1209-1214.
4. Tollefson, J., *Nature* **2007**, *450*, 334-335.
5. Artero, V.; Fontecave, M., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1518-1535.
6. Oudart, Y.; Artero, V.; Pecaut, J.; Lebrun, C.; Fontecave, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2613-2626.
7. Oudart, Y.; Artero, V.; Pecaut, J.; Fontecave, M., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4334-4336.
8. Fontecilla-Camps, J. C.; Volbeda, A.; Cavazza, C.; Nicolet, Y., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4273-4303.
9. Jones, A. K.; Sillery, E.; Albracht, S. P. J.; Armstrong, F. A., *Chem. Commun.* **2002**, 866-867.
10. Volbeda, A.; Charon, M. H.; Piras, C.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C., *Nature* **1995**, *373*, 580-587.
11. Volbeda, A.; Garcin, E.; Piras, C.; deLacey, A. L.; Fernandez, V. M.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989-12996.
12. Peters, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Lemon, B. J.; Seefeldt, L. C., *Science* **1998**, *282*, 1853-1858.
13. Nicolet, Y.; Piras, C.; Legrand, P.; Hatchikian, C. E.; Fontecilla-Camps, J. C., *Structure* **1999**, *7*, 13-23.
14. Lubitz, W.; Reijerse, E.; van Gestel, M., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4331-4365.
15. De Lacey, A. L.; Fernandez, V. M.; Rousset, M.; Cammack, R., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4304-4330.
16. Siegbahn, P. E. M.; Tye, J. W.; Hall, M. B., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414-4435.
17. Holm, R. H.; Solomon, E. I., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 347-348.
18. Lee, S. C.; Holm, R. H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100*, 3595-3600.
19. Darensbourg, M. Y.; Lyon, E. J.; Smee, J. J., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 533-561.

20. Liu, X. M.; Ibrahim, S. K.; Tard, C.; Pickett, C. J., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1641-1652.
21. Capon, J. F.; Gloaguen, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1664-1676.
22. Jiang, S.; Liu, J. H.; Shi, Y.; Wang, Z.; Akermark, B.; Sun, L. C., *Dalton Trans.* **2007**, 896-902.
23. Felton, G. A. N.; Vannucci, A. K.; Chen, J. Z.; Lockett, L. T.; Okumura, N.; Petro, B. J.; Zakai, U. I.; Evans, D. H.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12521-12530.
24. Barton, B. E.; Olsen, M. T.; Rauchfuss, T. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16834-16835.
25. Oudart, Y.; Artero, V.; Norel, L.; Train, C.; Pécaut, J.; Fontecave, M., *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2866-2869.
26. Hoppe-Seyler, F., *Z. Physiol. Chem.* **1887**, *11*, 561-568.
27. Stephenson, M.; Stickland, L. H., *Biochem. J.* **1931**, *25*, 205-14.
28. Peck, H. D.; Pietro, A. S.; Gest, H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1956**, *42*, 13-19.
29. Lancaster, J. R., *FEBS Lett.* **1980**, *115*, 285-288.
30. Vignais, P. M.; Billoud, B., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4206-4272.
31. Garcin, E.; Vernede, X.; Hatchikian, E. C.; Volbeda, A.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C., *Structure* **1999**, *7*, 557-566.
32. Higuchi, Y.; Yagi, T.; Yasuoka, N., *Structure* **1997**, *5*, 1671-1680.
33. Higuchi, Y.; Ogata, H.; Miki, K.; Yasuoka, N.; Yagi, T., *Structure* **1999**, *7*, 549-556.
34. Burgdorf, T.; Loscher, S.; Liebisch, P.; Van der Linden, E.; Galander, M.; Lenzian, F.; Meyer-Klaucke, W.; Albracht, S. P. J.; Friedrich, B.; Dau, H.; Haumann, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 576-592.
35. Parkin, A.; Goldet, G.; Cavazza, C.; Fontecilla-Camps, J. C.; Armstrong, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13410-13416.
36. Amara, P.; Volbeda, A.; Fontecilla-Camps, J. C.; Field, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4468-4477.
37. Volbeda, A.; Martin, L.; Cavazza, C.; Matho, M.; Faber, B. W.; Roseboom, W.; Albracht, S. P. J.; Garcin, E.; Rousset, M.; Fontecilla-Camps, J. C., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 239-249.
38. Montet, Y.; Amara, P.; Volbeda, A.; Vernede, X.; Hatchikian, E. C.; Field, M. J.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C., *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *4*, 523-526.

39. Armstrong, F. A.; Heering, H. A.; Hirst, J., *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 169-179.
40. Pershad, H. R.; Duff, J. L. C.; Heering, H. A.; Duin, E. C.; Albracht, S. P. J.; Armstrong, F. A., *Biochemistry* **1999**, *38*, 8992-8999.
41. Davidson, G.; Choudhury, S. B.; Gu, Z. J.; Bose, K.; Roseboom, W.; Albracht, S. P. J.; Maroney, M. J., *Biochemistry* **2000**, *39*, 7468-7479.
42. De Gioia, L.; Fantucci, P.; Guigliarelli, B.; Bertrand, P., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2658-2662.
43. Fan, H. J.; Hall, M. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 394-395.
44. Wang, H. X.; Ralston, C. Y.; Patil, D. S.; Jones, R. M.; Gu, W.; Verhagen, M.; Adams, M.; Ge, P.; Riordan, C.; Marganian, C. A.; Mascharak, P.; Kovacs, J.; Miller, C. G.; Collins, T. J.; Brooker, S.; Croucher, P. D.; Wang, K.; Stiefel, E. I.; Cramer, S. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10544-10552.
45. Fernandez, V. M.; Hatchikian, E. C.; Cammack, R., *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *832*, 69-79.
46. De Lacey, A. L.; Hatchikian, E. C.; Volbeda, A.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C.; Fernandez, V. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7181-7189.
47. Fichtner, C.; Laurich, C.; Bothe, E.; Lubitz, W., *Biochemistry* **2006**, *45*, 9706-9716.
48. Niu, S. Q.; Thomson, L. M.; Hall, M. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4000-4007.
49. Brecht, M.; van Gastel, M.; Buhrke, T.; Friedrich, B.; Lubitz, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13075-13083.
50. Hall, M. B.; Niu, S. Q.; Thomson, L., *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *74*, 152-152.
51. Li, S. H.; Hall, M. B., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 18-24.
52. Stein, M.; Lubitz, W., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 243-249.
53. Volbeda, A.; Fontecilla-Camps, J. C., *Top. Organomet. Chem.* **2006**, *17*, 57-82.
54. Siegbahn, P. E. M.; van Eldik, R., *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 101-125.
55. Stein, M.; Lubitz, W., *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 862-877.
56. Volbeda, A.; Fontecilla-Camps, J. C., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1609-1619.
57. Ogata, H.; Mizoguchi, Y.; Mizuno, N.; Miki, K.; Adachi, S.; Yasuoka, N.; Yagi, T.; Yamauchi, O.; Hirota, S.; Higuchi, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11628-11635.
58. Evans, D. J.; Pickett, C. J., *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 268-275.
59. Bouwman, E.; Reedijk, J., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1555-1581.
60. Marr, A. C.; Spencer, D. J. E.; Schröder, M., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 1055-1074.
61. Canaguier, S.; Artero, V.; Fontecave, M., *Dalton Trans.* **2008**, 315-325.

62. Sellmann, D.; Sutter, J., *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 460-469.
63. Jiang, J.; Maruani, M.; Solaimanzadeh, J.; Lo, W.; Koch, S. A.; Millar, M., *Inorg. Chem.* **2009**.
64. Lai, C. H.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2390-2393.
65. Stenson, P. A.; Marin-Becerra, A.; Wilson, C.; Blake, A. J.; McMaster, J.; Schröder, M., *Chem. Commun.* **2006**, 317-319.
66. Osterloh, F.; Saak, W.; Haase, D.; Pohl, S., *Chem. Commun.* **1997**, 979-980.
67. Liaw, W. F.; Chiang, C. Y.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Lai, C. H.; Darensbourg, M. Y., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 480-484.
68. Davies, S. C.; Evans, D. J.; Hughes, D. L.; Longhurst, S.; Sanders, J. R., *Chem. Commun.* **1999**, 1935-1936.
69. Zhu, W. F.; Marr, A. C.; Wang, Q.; Neese, F.; Spencer, D. J. E.; Blake, A. J.; Cooke, P. A.; Wilson, C.; Schröder, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 18280-18285.
70. Reynolds, M. A.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R., *Organometallics* **2003**, *22*, 1619-1625.
71. Tard, C. d.; Pickett, C. J., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245-2274.
72. Verhagen, J. A. W.; Ellis, D. D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Bouwman, E., *Dalton Trans.* **2002**, 1275-1280.
73. Li, Z. L.; Ohki, Y.; Tatsumi, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8950-8951.
74. Chen, C. H.; Chang, Y. S.; Yang, C. Y.; Chen, T. N.; Lee, C. M.; Liaw, W. F., *Dalton Trans.* **2004**, 137-143.
75. Liaw, W. F.; Lee, J. H.; Gau, H. B.; Chen, C. H.; Jung, S. J.; Hung, C. H.; Chen, W. Y.; Hu, C. H.; Lee, G. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1680-1688.
76. Liaw, W. F.; Lee, N. H.; Chen, C. H.; Lee, C. M.; Lee, G. H.; Peng, S. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 488-494.
77. Jiang, J. F.; Acunzo, A.; Koch, S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12109-12110.
78. Jiang, J. F.; Koch, S. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2629-2631.
79. Jiang, J. F.; Koch, S. A., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 158-160.
80. Rauchfuss, T. B.; Contakes, S. M.; Hsu, S. C. N.; Reynolds, M. A.; Wilson, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6933-6934.
81. Kayal, A.; Rauchfuss, T. B., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5046-5048.
82. Whaley, C. M.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4462-4469.

83. Ohki, Y.; Yasumura, K.; Kuge, K.; Tanino, S.; Ando, M.; Li, Z. L.; Tatsumi, K., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 7652-7657.
84. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, 2nd ed.*; Wiley: New York **2001**.
85. Felton, G. A. N.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L.; Evans, D. H., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9181-9184.
86. Andrieux, C. P.; Blocman, C.; Dumasbouchiat, J. M.; Mhalla, F.; Saveant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *113*, 19-40.
87. Andrieux, C. P.; Saveant, J. M., *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *205*, 43-58.
88. Kelly, C. A.; Mulazzani, Q. G.; Venturi, M.; Blinn, E. L.; Rodgers, M. A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4911-4919.
89. Efros, L. L.; Thorp, H. H.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1722-1724.
90. Collin, J. P.; Jouaiti, A.; Sauvage, J. P., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1986-1990.
91. Zimmer, M.; Schulte, G.; Luo, X. L.; Crabtree, R. H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 193-194.
92. Sellmann, D.; Geipel, F.; Moll, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 561-563.
93. James, T. L.; Cai, L. S.; Muetterties, M. C.; Holm, R. H., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4148-4161.
94. Henderson, R. A., *J. Chem. Res.* **2002**, 407-411.
95. Davies, S. C.; Henderson, R. A.; Hughes, D. L.; Oglieve, R. E., *Dalton Trans.* **1998**, 425-431.
96. Curtis, C. J.; Miedaner, A.; Ellis, W. W.; DuBois, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1918-1925.
97. Curtis, C. J.; Miedaner, A.; Ciancanelli, R.; Ellis, W. W.; Noll, B. C.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 216-227.
98. DuBois, M. R.; DuBois, D. L., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 62-72.
99. Wilson, A. D.; Newell, R. H.; McNevin, M. J.; Muckerman, J. T.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 358-366.
100. Wilson, A. D.; Shoemaker, R. K.; Miedaner, A.; Muckerman, J. T.; DuBois, D. L.; DuBois, M. R., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 6951-6956.
101. Collman, J. P.; Wagenknecht, P. S.; Hutchison, J. E.; Lewis, N. S.; Lopez, M. A.; Guilard, R.; Lher, M.; Bothnerby, A. A.; Mishra, P. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5654-5664.

102. Collman, J. P.; Wagenknecht, P. S.; Lewis, N. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5665-5673.
103. Sellmann, D.; Lauderbach, F.; Geipel, F.; Heinemann, F. W.; Moll, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3141-3144.
104. Lauderbach, F.; Prakash, R.; Gotz, A. W.; Munoz, M.; Heinemann, F. W.; Nickel, U.; Hess, B. A.; Sellmann, D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3385-3393.
105. Perra, A.; Davies, E. S.; Hyde, J. R.; Wang, Q.; McMaster, J.; Schröder, M., *Chem. Commun.* **2006**, 1103-1105.
106. Wang, Q.; Barclay, J. E.; Blake, A. J.; Davies, E. S.; Evans, D. J.; Marr, A. C.; McInnes, E. J. L.; McMaster, J.; Wilson, C.; Schröder, M., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3384-3396.
107. Kato, H.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M., *Dalton Trans.* **2002**, 1494-1499.
108. Ohki, Y.; Matsuura, N.; Marumoto, T.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7978-7988.
109. Matsumoto, T.; Nakaya, Y.; Itakura, N.; Tatsumi, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2458-2459.
110. Justice, A. K.; Linck, R. C.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13214-13215.
111. Oudart, Y., *Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I*.
112. Goicoechea, J. M.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K.; Kumar, P. G. A.; Pregosin, P. S., *Dalton Trans.* **2005**, 588-597.
113. Kruger, H. J.; Peng, G.; Holm, R. H., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 734-742.
114. Ogo, S.; Kabe, R.; Uehara, K.; Kure, B.; Nishimura, T.; Menon, S. C.; Harada, R.; Fukuzumi, S.; Higuchi, Y.; Ohhara, T.; Tamada, T.; Kuroki, R., *Science* **2007**, *316*, 585-587.
115. Kure, B.; Matsumoto, T.; Ichikawa, K.; Fukuzumi, S.; Higuchi, Y.; Yagi, T.; Ogo, S., *Dalton Trans.* **2008**, 4747-4755.
116. Matsumoto, T.; Kure, B.; Ogo, S., *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 970-971.
117. Barton, B. E.; Whaley, C. M.; Rauchfuss, T. B.; Gray, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6942-6943.
118. Kubas, G. J., *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120-128.
119. Jia, G. C.; Lau, C. P., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 83-108.
120. Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 381-407.
121. Kubas, G. J., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205.

122. Stepnicka, P.; Ludvik, J.; Canivet, J.; Süß-Fink, G., *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2369-2374.
123. Ogo, S.; Kabe, R.; Hayashi, H.; Harada, R.; Fukuzumi, S., *Dalton Trans.* **2006**, 4657-4663.
124. Kayaki, Y.; Shimokawatoko, Y.; Ikariya, T., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5791-5797.
125. Magee, M. P.; Norton, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1778-1779.
126. Lippard, S. J., *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 504-507.
127. Bennett, M. A.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K., *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74-78.
128. Corbin, J. L.; Miller, K. F.; Pariyadath, N.; Wherland, S.; Bruce, A. E.; Stiefel, E. I., *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *90*, 41-51.
129. Colpas, G. J.; Kumar, M.; Day, R. O.; Maroney, M. J., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4779-4788.
130. Koelle, U., *New J. Chem.* **1992**, *16*, 157-169.
131. Kruger, H. J.; Holm, R. H., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1148-1155.
132. Blower, P. J.; Dilworth, J. R., *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 121-185.
133. Ichikawa, K.; Matsumoto, T.; Ogo, S., *Dalton Trans.* **2009**, 4304-4309.
134. Gutowsky, H. S.; Cheng, H. N., *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2439-2441.
135. Zhao, Y.; Gonzalez-Garcia, N.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2012-2018.
136. Elias, H., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 37-73.
137. Kulatilleke, C. P.; Goldie, S. N.; Heeg, M. J.; Ochrymowycz, L. A.; Rorabacher, D. B., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1444-1453.
138. Rampersad, M. V.; Jeffery, S. P.; Golden, M. L.; Lee, J.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, D. J.; Darensbourg, M. Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17323-17334.
139. Widegren, J. A.; Finke, R. G., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317-341.
140. Zhang, H. J.; Demerseman, B.; Xi, Z. F.; Bruneau, C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3212-3217.
141. Gassman, P. G.; Mickelson, J. W.; Sowa, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6942-6944.
142. Jahncke, M.; Meister, G.; Rheinwald, G.; StoeckliEvans, H.; SussFink, G., *Organometallics* **1997**, *16*, 1137-1143.
143. Felton, G. A. N.; Vannucci, A. K.; Okumura, N.; Lockett, L. T.; Evans, D. H.; Glass, R. S.; Lichtenberger, D. L., *Organometallics* **2008**, *27*, 4671-4679.

144. Rudolph, M., *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 633-641.
145. Rudolph, M., *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 619-632.
146. Rudolph, M., *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1193-1204.
147. Rudolph, M., *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *571*, 289-307.
148. Rudolph, M., *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *558*, 171-176.
149. Rudolph, M., *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *543*, 23-39.
150. Roy, L. E.; Batista, E. R.; Hay, P. J., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9228-9237.
151. Buhl, M.; Kabrede, H., *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1282-1290.
152. Chinn, M. S.; Heinekey, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5166-5175.
153. Wilczewski, T.; Bochenska, M.; Biernat, J. F., *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 87-96.
154. Clegg, W.; Henderson, R. A., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1128-1135.
155. Autissier, V.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Henderson, R. A., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3098-3105.
156. Autissier, V.; Zarza, P. M.; Petrou, A.; Henderson, R. A.; Harrington, R. W.; Clegg, W. C., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3106-3115.
157. Yu, Z.; Wang, M.; Li, P.; Dong, W. B.; Wang, F. J.; Sun, L. C., *Dalton Trans.* **2008**, 2400-2406.
158. Yum, J. H.; Hagberg, D. P.; Moon, S. J.; Karlsson, K. M.; Marinado, T.; Sun, L. C.; Hagfeldt, A.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1576-1580.
159. Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bauerle, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499.
160. Lazarides, T.; McCormick, T.; Du, P.; Luo, G.; Lindley, B.; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9192-9194.
161. Furstner, A.; Majima, K.; Martin, R.; Krause, H.; Kattnig, E.; Goddard, R.; Lehmann, C. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1992-2004.
162. Adams, R. D.; Kwon, O. S.; Miao, S. B., *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 183-190.
163. Contakes, S. M.; Hsu, S. C. N.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1670-1678.
164. Pearson, R. G., *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 41-49.
165. Razavet, M.; Artero, V.; Cavazza, C.; Oudart, Y.; Lebrun, C.; Fontecilla-Camps, J. C.; Fontecave, M., *Chem. Commun.* **2007**, 2805-2807.
166. Bond, A. M.; Colton, R.; McDonald, M. E., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2842-2847.
167. Pankowski, M.; Bigorgne, M., *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, 231-252.

-
168. Colpas, G. J.; Day, R. O.; Maroney, M. J., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5053-5055.
169. Ito, M.; Kotera, M.; Song, Y. M.; Matsumoto, T.; Tatsumi, K., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1250-1256.
170. van der Vlugt, J. I.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 90-98.
171. Reger, D. L.; Coleman, C., *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 153-162.
172. Koeppe, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H., *Zeitschrift Fur Elektrochemie* **1960**, *64*, 483-491.
173. Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A., *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
174. Sinnecker, S.; Rajendran, A.; Klamt, A.; Diedenhofen, M.; Neese, F., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2235-2245.
175. Halcrow, M. A.; Christou, G., *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2421-2481.
176. Ray, K.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5641-5654.