



HAL
open science

Des complexes cage aux nanoparticules, nouveaux catalyseurs pour la production du dihydrogène

Stéphanie Cherdo

► **To cite this version:**

Stéphanie Cherdo. Des complexes cage aux nanoparticules, nouveaux catalyseurs pour la production du dihydrogène. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT: 2013PA112333 . tel-01071035

HAL Id: tel-01071035

<https://theses.hal.science/tel-01071035v1>

Submitted on 3 Oct 2014

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 PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : CHIMIE DE PARIS-SUD
Laboratoire de Chimie Inorganique

DISCIPLINE CHIMIE INORGANIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenu le 06/12/2013

par

Stéphanie CHERDO

Des complexes cage aux nanoparticules, nouveaux
catalyseurs pour la production d'hydrogène

Directeur de thèse :

Ally AUKAULOO

Professeur (Université Paris-Sud)

Composition du jury :

Président du jury :

Pierre MIALANE

Professeur (Université de Versailles Saint-Quentin)

Rapporteurs :

Guy ROYAL

Professeur (Université Joseph Fourier, Grenoble)

Philippe SCHOLLHAMMER

Professeur (Université de Bretagne Occidentale)

Examineurs :

Maylis ORIO

Chargée de Recherche (Université Lille I)

Membres invités :

Marie SIRCOGLOU

Docteur (Université Paris-Sud)

Remerciements

Je remercie tout d'abord les Professeurs Guy Royal et Philippe Schollhammer d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que le Docteur Maylis Orio et le Professeur Pierre Mialane d'avoir participé à mon jury de thèse.

Ces travaux ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université Paris-Sud 11. Je remercie le directeur Talal Mallah de m'avoir accueilli au sein de ce Laboratoire pour effectuer ma thèse.

Je voudrais remercier mon directeur de thèse Ally Aukauloo pour m'avoir initiée à l'électrochimie sous toutes ses formes à travers ce projet passionnant.

Je remercie Laure Catala, qui a également encadré ce travail, pour son investissement et son écoute. Merci de m'avoir initiée et convertie à la Chimie Inorganique, puis de m'avoir attirée dans le monde de la recherche. Ce fut une belle expérience, riche et intense !

Je remercie sincèrement Marie Sircoglou pour son encadrement au cours de ces travaux. Merci d'avoir été sans cesse disponible et enthousiaste, que ce soit pour une discussion ou pour affronter mes montages d'électrochimie (et même pour faire des « blancs »), et ce avec une grande patience, toujours armée de nouvelles idées. Merci de m'avoir continuellement « tirée vers le haut », et d'avoir réussi à me guider quelle que soit la situation.

Une partie de ces travaux a été réalisée à l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles Saint-Quentin. Je remercie le Pr. Christian Serre, le Dr. Thomas Devic et le Dr. Florence Ragon de m'avoir chaleureusement accueillie dans leur laboratoire et de m'avoir formée à la synthèse combinatoire des MOFs.

Merci également à toutes les personnes avec qui j'ai été amenée à travailler à l'ICMMO : le Dr. Mohammed Mellah et le Pr. Emmanuelle Schultz, Laurianne Billon pour les mesures de spectroscopie RPE, Régis Guillot pour la diffraction des rayons X sur monocristal, Jean-Pierre Baltaze pour les analyses RMN, Sandra Mazera pour les images d'AFM, et je remercie particulièrement François Brisset pour les innombrables heures passées à traquer les nanoparticules sur mes électrodes qui ont finalement abouties à l'observation des premières nanoparticules catalytiques.

Je tiens à remercier tous les membres du LCI, Yu pour sa sympathie et sa bonne humeur si appréciables mais aussi pour ses grandes qualités de coach sportif, Fred grâce à qui j'ai appris une nouvelle histoire « drôle » à chaque traversée du couloir de l'aile A, Vincent pour ses discussions passionnantes, Sandra qui m'a (en plus des belles images AFM) si bien renvoyée chacune de mes vanes

avec tant de délicatesse, ainsi que tous les autres pour leur gentillesse et cette bonne ambiance dont vous m'avez fait profiter pendant ce long séjour.

Je remercie mes collègues thésards et post-doc pour leur accueil chaleureux immédiat lors de mon arrivée au LCI : Antoine, Yoann, Florence, Luke, Etienne, Gurvan, Julien, ... ainsi que tous ceux avec qui j'ai partagé des moments mémorables par la suite : Nath, Jérôme, Baptiste, Gabi, Charlotte, Olga, Marta, Virgile, Mauri, Juan, Marco, Monica, ...

Je remercie en particulier mes co-bureau du « bureau des thésards » Etienne, Gurvan, Marta... puis Virgile, Charlotte, Mauri... pour leur bonne-humeur et pour m'avoir si souvent aidée, conseillée, déconcentrée, appris, apporté (/taxé) un café...ainsi que ma co-bureau de phase finale, Gabriella, pour toutes ces discussions passionnantes, ces fous rires, ces paquets de bonbons désintégréés, sa bonne humeur et ses encouragements qui m'ont tant profitée.

Je remercie mes collocs' du 4CG : Zain, Diana, Amélie, Alejandro et Nerea avec qui j'ai vécu pendant ces trois années de thèse et dont je me souviendrai toute ma vie grâce aux soirées ma-giques dans notre cuisine de compet', aux joggings autour du bassin de Gif, aux croquiises ou cookiies, aux douches froides, aux PV sur le parking de la gare, aux milliard d'heures passées dans le rer B, aux pipas et à la bière noire des Ulis, aux virées à la ferme ou au château de la Madeleine, aux coupures d'électricité surprises... merci pour tous ces moments mémorables et cette amitié si importante.

Je remercie enfin mes proches, ma famille, spécialement mes parents et ma sœur Emma pour leur amour et leur soutien qui « catalyse » ma vie :-p, et Joachim pour sa présence si précieuse. Je remercie aussi mes grands-parents Jean et Michelle Castelain pour les nombreux bons conseils de chercheurs avertis qu'ils m'ont apportés... et pour avoir participé activement à mes recherches bibliographiques pendant ces trois années de thèse.

Résumé

Ce travail porte sur les complexes des métaux de transition pour la catalyse de la réduction des protons en hydrogène. La nature de l'espèce catalytiquement active mise en jeu lors du processus de réduction a été étudiée par voltampérométrie cyclique afin de comprendre le rôle et le mode d'action de ces complexes. Le premier chapitre introduit le contexte et les principaux objectifs de ce travail.

Le deuxième chapitre propose une étude électrochimique de complexes de cobalt et de nickel à ligands bis(glyoxime) et clathrochélates en phase homogène. Leur comportement en présence d'acide et en condition réductrice est décrit et un mécanisme réactionnel associé est proposé. L'influence des ligands de la sphère de coordination sur le comportement électrochimique de ces complexes a été rationalisé par le biais de substitution des groupements présents sur les ligands bis(glyoxime) et clathrochélates.

Le troisième chapitre aborde le rôle de pré-catalyseur que peuvent tenir ces complexes en condition d'électrolyse réductrice et en milieu acide. L'électrosynthèse de nanoparticules catalytiques à partir de ces complexes a mis en évidence le rôle majeur des ligands bis(glyoxime) et clathrochélates dans ce phénomène d'électrodéposition. Ces résultats montrent que ces ligands peuvent être utilisés pour contrôler la nature et l'activité de nanoparticules catalytiques pour la réduction des protons en dihydrogène.

Le quatrième chapitre vise à immobiliser les complexes de cobalt à ligand clathrochélate au sein de réseaux de coordination afin d'optimiser leur activité catalytique. Malgré la faible solubilité et l'encombrement stérique de ces complexes, des synthèses en conditions très douces ont abouti à la formation de réseaux mono et bi-dimensionnels à base d'ions cadmium(II).

Mots-Clés : Réduction des protons, électrocatalyse, ligand glyoxime, ligand clathrochélate, voltampérométrie cyclique, électrodéposition, nanoparticules, réseaux de coordination.

ABBREVIATIONS

Mtoe	Million ton of oil equivalent
GES	Gaz à Effet de Serre
PEM	Proton Exchange Membrane
DMF	Diméthylformamide
ACN	Acétonitrile
dpg	Diphénylglyoxime
dmg	Diméthylglyoxime
ECS	Electrode au Calomel Saturée
TON	Turn Over Number
VC	Voltampérométrie cyclique
DRX	Diffraction de Rayons X
EDX	Energie Dispersive à Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
CV	Carbone Vitreux
HClO ₄	Acide perchlorique
NaClO ₄	Perchlorate de sodium
AFM-IR	Atomic Force Microscopie-Infra-Red spectroscopy
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
MOF	Metal Organic Framework

Sommaire Général

Chapitre I

Introduction Générale.....	1
1.1 La problématique énergétique.....	3
1.2 H₂, vecteur énergétique de demain ?	6
1.2.1 Produire de l'hydrogène.	7
1.2.1.1 Les sources d'hydrogène	7
1.2.1.2 Les procédés de décomposition de l'eau	8
1.2.2 L'électrocatalyse de réduction des protons comme moyen de produire de l'hydrogène.	11
1.3 La quête d'une réplique des systèmes naturels, vers des catalyseurs moléculaires bio-inspirés.....	12
1.3.1. Les modèles synthétiques des hydrogénases.....	12
1.3.2 Les systèmes synthétiques bio-inspirés	14
1.3.2.1 Les complexes de nickel.....	14
1.3.2.2 Les complexes de cobalt.....	15
1.4 Contexte et objectif de cette thèse	21
1.4.1 Travaux antérieurs.....	21
1.4.2 Objectifs du travail de thèse	23
Références	27

Chapitre II :

Synthèse et étude de nouveaux complexes moléculaires pour l'électrocatalyse de la réduction des protons.....	30
2.1 Introduction	32
2.2 Nouveaux complexes clathrochélates de cobalt et de nickel.....	35
2.2.1 Choix des complexes à étudier.....	35

2.2.2	Synthèse des complexes	37
2.2.2.1	Complexes tris(glyoxime)cobalt à chapeau borate.....	37
2.2.2.2	Complexe tris(glyoxime)cobalt à chapeau chromé.	38
2.2.2.3	Complexes bis(glyoxime)nickel.....	39
2.3	Etude électrochimique.	40
2.3.1	Caractérisation par voltamétrie cyclique.....	40
2.3.1.1	Complexes tris(glyoxime)cobalt.....	40
2.3.1.2	Complexes bis(glyoxime)nickel.....	50
2.3.2	Etude de la modification des complexes moléculaires en présence d'acide.....	55
2.4	Conclusion.....	61
	Références	62

Chapitre III :

Électrodéposition de nanoparticules et leur activité pour la catalyse de la réduction des protons en phase hétérogène. 65

3.1	Etude des complexes [1] et [4].	69
3.1.1	Complexe [1] : $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BPyr})_2]$	69
3.1.1.1.	Activité catalytique en phase hétérogène	69
3.1.1.2.	Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.....	70
3.1.2	Complexe [4]: $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]$	73
3.1.2.1	Activité catalytique en phase hétérogène	73
3.1.2.2	Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.....	74
3.1.3	Activité catalytique en phase hétérogène d'un dépôt avec un sel de cobalt.....	75
3.1.3.1.	Activité catalytique en phase hétérogène.	76
3.1.3.2.	Caractérisation du dépôt par EDX/MEB	76
3.1.4	Conclusion.....	78
3.2	Etude du complexe $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (un complexe de cobalt à sphère de coordination ouverte).....	79
3.2.1	Activité catalytique en phase hétérogène d'un dépôt avec le complexe [9].....	79
3.2.2	Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.	80

3.2.3	Conclusion.....	81
3.3	Etude de complexes bis(glyoxime)nickel [7] et [8].....	82
3.3.1	Complexe [8].....	83
3.3.1.1.	Activité catalytique en phase hétérogène	83
3.3.1.2.	Caractérisation des dépôts catalytiques par EDX/MEB.	83
3.3.2	Complexe [7].....	85
3.3.2.1.	Activité catalytique en phase hétérogène	85
3.3.2.2.	Caractérisation du dépôt par EDX/MEB.	86
3.3.2.3.	Activité catalytique en phase hétérogène (nouvelles conditions).....	86
3.3.2.4.	Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.....	87
3.3.3	Activité catalytique en phase hétérogène et caractérisation d'un dépôt avec un sel de nickel.	89
3.3.3.1.	Activité catalytique en phase hétérogène	89
3.3.3.2.	Caractérisation des dépôts catalytiques par EDX/MEB.	90
3.3.4	Conclusion.....	91
3.4	Conclusion.....	91
	Références	93

Chapitre IV :

Synthèse de réseaux moléculaires, vers la catalyse hétérogène.....94

4.1	Introduction	96
4.2	Synthèse de MOFs à base de zirconium	100
4.2.1	Etude préliminaire de la stabilité du complexe [3] en condition solvothermale.	103
4.2.2	Synthèse de MOFs de type UIO-66 par voie combinatoire.....	105
4.2.2.1.	Synthèse combinatoire à partir du complexe [3].	106
4.2.2.2.	Synthèse combinatoire à partir du complexe [4].	110
4.2.2.3.	Synthèse combinatoire à partir du complexe [4], approche par modulation et influence d'une base.	115
4.3	Synthèse de MOFs à base de Cadmium en conditions douces	117
4.3.1	Synthèse en conditions douces en étuve.....	118
4.3.2	Synthèse par diffusion lente	119

4.4 Conclusion..... 120

Références 122

Conclusions et perspectives.....124

Chapitre I

Introduction générale

Table des matières

1.1	La problématique énergétique	3
1.2	H₂, vecteur énergétique de demain ?	6
1.2.1	Produire de l'hydrogène.	7
1.2.1.1	Les sources d'hydrogène	7
1.2.1.2	Les procédés de décomposition de l'eau	8
1.2.2	L'électrocatalyse de réduction des protons comme moyen de produire de l'hydrogène. 11	
1.3	La quête d'une réplique des systèmes naturels, vers des catalyseurs moléculaires bio-inspirés.....	12
1.3.1.	Les modèles synthétiques des hydrogénases	13
1.3.2	Les systèmes synthétiques bio-inspirés	14
1.3.2.1	Les complexes de nickel.....	14
1.3.2.1	Les complexes de cobalt.....	15
1.4	Contexte et objectif de cette thèse	21
1.4.1	Travaux antérieurs	21
1.4.2	Objectifs du travail de thèse	23
	Références	27

1.1 La problématique énergétique

Répondre aux besoins énergétiques en constante augmentation de la population mondiale se pose comme un des grands défis de ce siècle. Cette problématique rencontre actuellement un tournant et constitue depuis quelques années un sujet d'actualité brûlant. Les pays développés sont aujourd'hui dépendants d'un certain niveau de confort et d'hygiène au quotidien qui a été rendu possible par des ressources énergétiques jusqu'ici abondantes. La croissance démographique mais aussi le développement des pays émergents comme l'Inde et la Chine conduisent à une augmentation effrénée des besoins énergétiques de la planète. Pour subvenir à ce besoin croissant en énergie, l'Homme puise continuellement dans les différentes sources d'énergies primaires disponibles sur notre planète. Le rapport de l'année 2013 de l'International Energy Agency montre que la consommation mondiale en énergie a plus que doublé passant de 4 000 à près de 10 000 Mtoe (Million Tons of Oil Equivalent) par an entre 1971 et 2011.¹ Le rapport d'étude « World Energy Technology Outlook » (WETO-H₂) prévoit que cette consommation atteindra 22 000 Mtoe d'ici à 2050.²

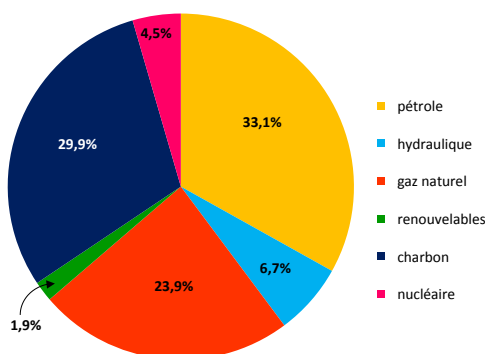


Figure 1 : Consommation mondiale d'énergie primaire en 2013³.

Près de 80% de notre consommation d'énergie repose sur l'utilisation de combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) (Figure 1). Pourtant, ces énergies fossiles sont des ressources non-renouvelables dont les réserves ne sont pas inépuisables. D'après le World Energy Council (WEC), les réserves connues de charbon à la fin 2010 permettraient de couvrir 120 années de consommation au rythme actuel d'extraction, 40 ans pour le pétrole et 65 ans pour le gaz naturel.⁴ Il existe certes de nouvelles découvertes de gisements mais ils sont de plus en plus petits, de plus en plus complexes à exploiter et ces ressources ne suffisent plus à couvrir la consommation énergétique de la planète depuis les années. De plus, leur utilisation massive a amené à se questionner sur l'impact sur notre planète des gaz à effet de serre (GES) émis lors de leur utilisation. Les principaux GES présents naturellement dans notre atmosphère sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et le méthane. Leur rôle est primordial pour maintenir la vie sur notre planète. Le mécanisme d'effet de serre est un mécanisme naturel : en piégeant une partie des rayons infrarouges, il permet à la terre d'avoir une

température moyenne de 15°C et non de -18°C si celui-ci n'opérait pas. Cependant, les GES d'origine anthropique augmentent artificiellement cet effet. Le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) a mené de nombreuses études qui démontrent le rôle de ces GES anthropiques dans la variation des températures à la surface du globe, des précipitations, de l'élévation du niveau de la mer et d'autres phénomènes climatiques extrêmes ⁵. La température à la surface du globe a ainsi augmenté de près de 1°C entre 1906 et 2005 (Figure 2). Cette augmentation est observée partout dans le monde et concorde avec l'élévation du niveau de la mer (3,1 mm par an depuis 1993) sous l'effet de la dilatation thermique et de la fonte des glaciers et des nappes glaciaires polaires.

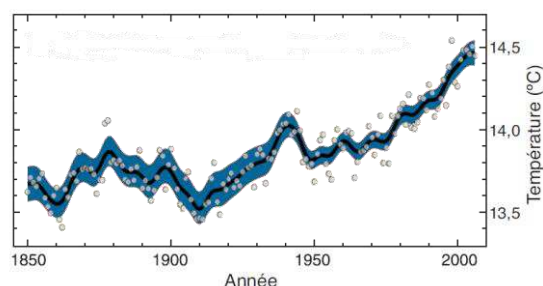


Figure 2 : Variation observée de la température moyenne à la surface du globe ⁵.

Par ailleurs, de nombreuses études de données montrent qu'un grand nombre de systèmes physiques et biologiques souffrent de profondes perturbations dont les tendances relevées vont dans le sens attendu en réaction à un réchauffement du climat. De nombreux modèles d'évolution du climat ont été testés à l'aide de simulateurs de plus en plus puissants et seuls ceux prenant en compte l'activité humaine sont capables de suivre l'évolution observée pour notre planète. Or une nette augmentation du taux de dioxyde de carbone (CO₂), l'un des plus puissants GES, a débuté au début de l'ère industrielle et est estimée d'origine anthropogène.⁵ Entre 1970 et 2004, les émissions de GES anthropiques ont progressé de 80 % (Figure 3). En 2005, les émissions de dioxyde de carbone (CO₂), et de méthane (CH₄) ont largement excédé l'intervalle de variation moyen des 650 000 dernières années. Etant donné que la cause première de la hausse de la concentration de CO₂ est l'utilisation de combustibles fossiles, il est primordial de remplacer ces énergies fossiles qui dominent le système énergétique mondial par d'autres sources d'énergies ne produisant pas de gaz à effet de serre.

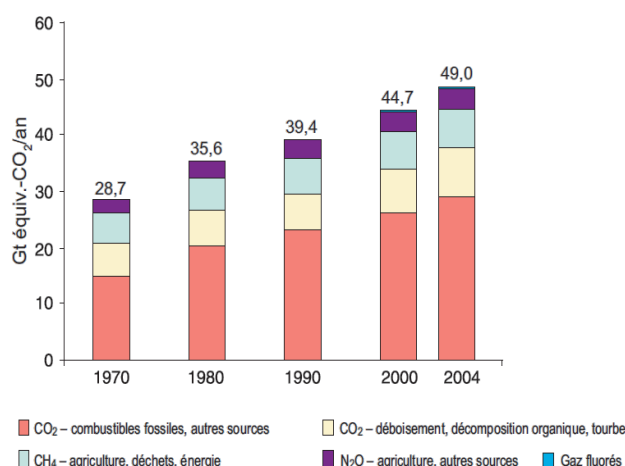


Figure 3 : Emissions annuelles de GES anthropiques entre 1970 et 2004 ⁵.

Une alternative aux énergies fossiles est l'énergie nucléaire. Elle représente actuellement 4,5 % de la consommation d'énergie mondiale (Figure 1). Les réactions nucléaires libératrices d'énergie peuvent être de deux types ⁶ :

- *La réaction de fission nucléaire* qui consiste à casser un noyau très lourd comme ceux de l'uranium 235 ou de plutonium 239 en deux noyaux de taille moyenne sous l'effet de l'impact d'un neutron. L'énergie de fission libérée utilisée dans les réacteurs nucléaires est une énergie très concentrée : un gramme de matière fissible permet de produire 24 000 kWh soit l'équivalent de 2 tonnes de pétrole. Mais à défaut de ne rejeter aucun gaz à effet de serre, ce procédé produit 1 kilo par habitant et par an en France de déchets hautement radioactifs, toxiques, polluants, et difficilement stockables. Suite à la catastrophe de Fukushima, les dangers liés à l'énergie nucléaire constituent un frein à son utilisation en France et dans le monde. La fission nucléaire ne peut donc pas être envisagée comme une solution à long terme.
- *La réaction de fusion nucléaire* qui consiste quant à elle à fusionner deux noyaux de taille moyenne comme le deutérium ou le tritium. Cependant, cette technique en est encore au stade du développement et la fusion ne permet pas à l'heure actuelle de produire de l'électricité à grande échelle. Néanmoins, un grand projet international de recherche (ITER) destiné à développer la fusion nucléaire est actuellement en construction à Cadarache (Bouches-du-Rhône).

Les énergies renouvelables représentent quant à elles à peine 2% de la consommation énergétique mondiale (Figure 1). Ce sont des énergies primaires inépuisables à très long terme car elles sont issues

directement de phénomènes naturels (réguliers ou constants) liés à l'énergie du soleil ou de la terre. Ce sont également des énergies propres qui n'émettent pas ou peu de GES. Les principales énergies renouvelables sont l'énergie hydroélectrique, l'énergie éolienne, l'énergie de la biomasse, l'énergie solaire, la géothermie et les énergies marines. Il faut savoir que l'énergie reçue par la terre provenant du soleil en une heure serait suffisante pour assouvir la demande énergétique mondiale pour une année.⁷ Mais si ces énergies sont facilement convertibles en électricité, leur distribution est difficile à mettre en œuvre faute de moyens de stockage et de solutions de transport à grande échelle adéquats. En effet, leur production s'effectue de façon intermittente et est inégalement répartie au niveau géographique. Une solution consisterait à « piéger » l'énergie issue de ces ressources renouvelables dans un vecteur qui serait lui facilement stockable et acheminable jusqu'à son lieu d'utilisation.

1.2 H₂, vecteur énergétique de demain ?

Un vecteur énergétique est une forme intermédiaire en laquelle est transformée l'énergie d'une source primaire pour son transport et son stockage avant utilisation. On peut citer le vecteur énergétique le plus utilisé actuellement : l'électricité, mais aussi l'air comprimé ou le dihydrogène, couramment appelé hydrogène dans le langage courant. L'hydrogène, de par ses propriétés énergétiques, se dessine doucement comme le vecteur énergétique de demain. Cette molécule a en effet l'avantage d'être particulièrement énergétique : 1 kg d'hydrogène libère environ 3 fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence (soit 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence)⁸. Combiné à de l'oxygène dans une pile à combustible, ce vecteur énergétique libère simultanément de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. Une fois produit, l'hydrogène permettra de réaliser un cycle fermé qui ne consomme pas de ressources naturelles et ne rejette pas de déchets. Dans ce cycle, l'hydrogène serait obtenu à partir d'eau et produit en exploitant l'énergie solaire (Figure 4).

Pourtant si l'hydrogène présente l'avantage de posséder une forte densité massique d'énergie, sa très faible masse molaire (et donc sa faible densité volumique) et son point de liquéfaction très bas (-253°C) sont autant d'obstacles à son stockage. De nouveaux moyens de stocker l'hydrogène de façon compacte et sécurisée sont en cours de développement. Le dihydrogène peut être stocké sous forme de gaz comprimé, de liquide cryogénique ou mieux encore sous forme solide dans des hydrures métalliques⁹. Dans ce dernier cas, si les capacités de stockage sont encore limitées, elles ne cessent de progresser chaque année. Elle est ainsi passée de 0,11 kg de H₂ en 2006 à 300 kg en 2013¹⁰.

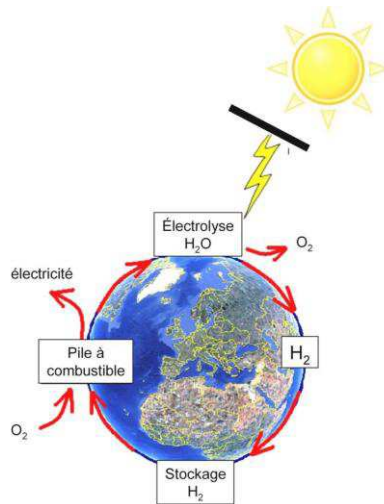


Figure 4 : Cycle fermé de production et consommation du vecteur énergétique H_2 .

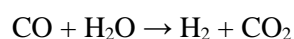
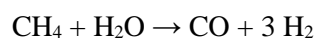
1.2.1 Produire de l'hydrogène.

1.2.1.1 Les sources d'hydrogène

Pourtant, bien que l'hydrogène soit l'un des éléments les plus abondants dans l'univers, il n'est présent qu'en quantité infime sur notre planète. Pour envisager le développement et la durabilité du vecteur énergétique hydrogène, des procédés non polluants et peu coûteux doivent être développés pour sa production. Aujourd'hui, la seule méthode de production d'hydrogène existante à grande échelle est destinée aux industries pour la production de l'ammoniac ou le raffinage des produits pétroliers. Elle provient majoritairement du reformage du gaz naturel.

Les hydrocarbures :

La production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles est actuellement la plus répandue, mais elle ne constitue pas une solution à long terme puisque les ressources en hydrocarbures sont limitées et contribuent au réchauffement climatique. La production par vaporeformage consiste à produire de l'hydrogène à partir du gaz naturel (méthane) à une température de 800-900°C sous une pression de 25 bars :



Dans un second temps, on élimine les oxydes de carbone pour obtenir de l'hydrogène quasiment pur. Ce procédé est peu coûteux mais producteur de gaz carbonique.

L'eau :

Une première avancée consisterait à utiliser une ressource non carbonée pour produire de l'hydrogène. L'eau est une molécule particulièrement abondante sur Terre. Elle a de plus l'avantage de ne contenir que de l'oxygène associé à deux atomes d'hydrogène, ce qui en fait une source séduisante du point de vue écologique. Cette molécule peut être décomposée à l'aide d'une source d'énergie telle que la lumière ou l'électricité. La molécule d'eau se dissocie alors selon deux demi-réactions : 1) l'oxydation de l'eau conduit à la formation de O_2 et H^+ et 2) la réduction des protons, libérant du dihydrogène (Figure 5).

1.2.1.2 Les procédés de décomposition de l'eau

L'hydrogène peut donc être produit par décomposition de la molécule d'eau. Théoriquement, dans les conditions normales de pression et de température, il est nécessaire d'apporter 474 kJ pour oxyder deux molécules d'eau et produire ainsi deux molécules de dihydrogène. Les procédés actuels utilisent l'électricité (électrolyse) ou l'énergie lumineuse (photolyse) pour y parvenir.

La photolyse :

La photolyse de l'eau consiste à utiliser directement l'énergie lumineuse pour dissocier les molécules d'eau en hydrogène et en oxygène. Un photo-catalyseur à semi-conducteur permet de réaliser ce processus lorsqu'il est irradié. La photolyse de l'eau en est encore à ses premiers pas, les rendements n'excèdent pas 10 %.

L'électrolyse :

L'électricité est un vecteur énergétique qui peut être utilisé pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau. Anthony Carlisle et William Nicholson découvrent le phénomène d'électrolyse en 1800. Ils observent que lorsqu'ils plongent deux fils métalliques reliés aux pôles d'une pile de Volta, des bulles de gaz se forment à la surface de ceux-ci. Il s'agit d'oxygène au pôle positif et d'hydrogène au pôle négatif. Ce phénomène sera expliqué 3 ans plus tard par Humphry Davy qui interprètera l'électrolyse comme une dissociation de la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène, induite par le passage d'un courant électrique. Aujourd'hui, plusieurs technologies en cours de développement permettent de produire de l'hydrogène par voie électrolytique ¹¹. Ces technologies reposent sur le même principe : deux électrodes séparées par une surface conductrice d'ions sont reliées à un générateur électrique de courant continu. L'anode et la cathode sont alimentées en eau pure. Un dégagement d'oxygène a lieu à

L'électrolyse solide-oxyde :

Les électrolyseurs à oxydes solides utilisent quant à eux un oxyde solide comme électrolyte, capable de résister à des températures élevées. C'est actuellement la technologie la plus efficace avec des rendements atteignant 85 %, mais la moins développée. Dans ces dispositifs, un apport d'énergie thermique permet d'améliorer l'efficacité en diminuant le potentiel appliqué. Mais les températures élevées utilisées nécessitent d'utiliser des matériaux coûteux et une source de chaleur soit une dépense électrique supplémentaire.

L'électrolyse PEM (Proton exchange membrane) :

La technologie des électrolyseurs PEM se présente aujourd'hui comme la plus prometteuse et c'est celle à laquelle nous nous intéressons particulièrement. En effet, cette dernière technologie est plus efficace que l'électrolyse alcaline avec 55 à 70 % de rendement et une densité de courant de 1600 mA/cm². Elle possède également l'avantage de ne pas poser de problèmes de corrosion.

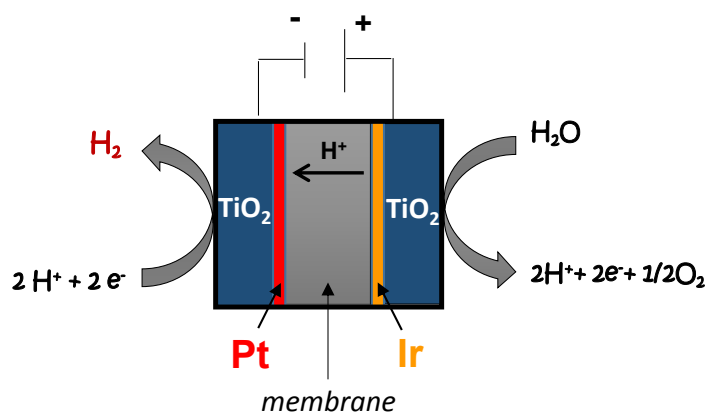


Figure 6 : Schéma d'un électrolyseur PEM.

Les cellules à membrane échangeuse de protons sont composées d'une membrane de faible épaisseur (200 µm environ) constituée d'un polymère perfluorosulfoné très stable. Ce polymère est constitué d'un réseau d'anions fixes et de cations mobiles. Les membranes NAFION[®] développées par la société Dupont de Nemours sont couramment utilisées. Les anions sont des ions sulfonates et les cations sont les protons H⁺. Cette membrane est prise entre deux plaques poreuses en titane jouant le rôle d'électrodes. Les demi-réactions d'oxydation de l'eau et de réduction des protons ont lieu à l'anode (respectivement la cathode) grâce à des catalyseurs. Les catalyseurs métalliques sont localisés entre la membrane et le collecteur de courant et sont choisis selon plusieurs critères :

- leur pouvoir électro-catalytique.
- leur stabilité chimique (vis-à-vis de l'électrolyte acide) et électrochimique (en fonction du potentiel

d'électrode).

- leur conductivité électronique.

- leur coût.

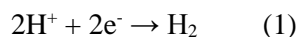
Dans le cas des cellules électrolytiques de type PEM, les seuls catalyseurs capables de résister à l'acidité des membranes polymères utilisées sont à base de métaux précieux ou de leurs oxydes. Le meilleur catalyseur connu pour le dégagement de dihydrogène est le platine. Du côté anodique, on utilise généralement de l'iridium déposé directement sur les électrodes. Les catalyseurs sont donc très onéreux et contribuent au coût prohibitif de ces dispositifs. L'utilisation d'une électrode composée d'un matériau peu coûteux tel que le carbone combinée à un catalyseur moléculaire est une alternative attractive pour remplacer le platine.

Ce travail de thèse vise à développer de nouveaux catalyseurs pour remplacer le platine à la cathode des électrolyseurs PEM. L'objectif est de substituer les assemblages dioxyde de titane + platine qui constituent la cathode des électrolyseurs par un nouvel assemblage Carbone + catalyseur moléculaire moins onéreux.

1.2.2 L'électrocatalyse de réduction des protons comme moyen de produire de l'hydrogène

À l'origine, les premiers catalyseurs moléculaires de la réduction des protons utilisaient une source d'électrons d'origine chimique. Un donneur d'électron sacrificiel, par exemple un sel de chrome (II) était introduit en solution afin de fournir les électrons au catalyseur. Ce donneur sacrificiel a depuis été remplacé par une électrode, plus pratique et moins toxique pour la mise au point de dispositifs industriels.

Le principe de la réduction électrochimique des protons en dihydrogène est une réaction simple faisant intervenir le couple redox H^+/H_2 (équation 1).



Pourtant, cette réaction est très lente sur la plupart des électrodes, exceptées sur les électrodes de platine et d'autres métaux nobles. En effet, le potentiel standard (thermodynamique) de ce couple est bien plus positif que le potentiel auquel a lieu la réduction électrochimique directe. Ceci s'explique par la présence d'un processus à plusieurs électrons. Le catalyseur est tout d'abord réduit à l'électrode en sa forme réduite (cat^{red}) puis repasse sous sa forme oxydée (cat^{ox}) après conversion du substrat (H^+) en produit (H_2). Ces processus constituent un cycle catalytique (Figure 7). Les électrons nécessaires à la réduction des protons sont dans ce cas apportés par cat^{red} et non plus directement par l'électrode comme lors d'une réduction électrochimique directe.

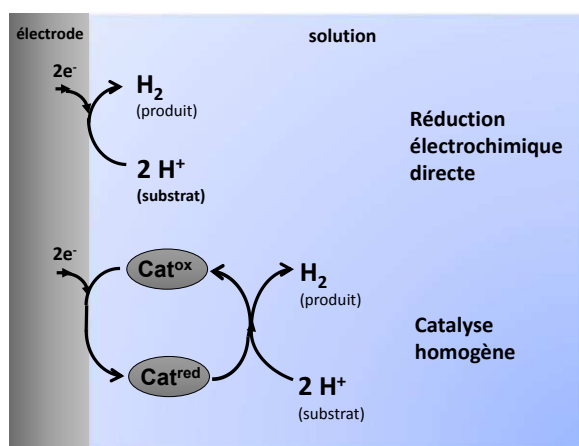


Figure 7 : Représentation schématique du fonctionnement d'un catalyseur moléculaire de la réduction des protons en solution.

On comprend donc bien la nécessité de concevoir et synthétiser des catalyseurs moléculaires dont la sphère de coordination sera capable de stabiliser l'ion métallique dans de bas degré d'oxydation.

1.3 La quête d'une réplique des systèmes naturels, vers des catalyseurs moléculaires bio-inspirés...

Le monde du vivant regorge de macromolécules appelées enzymes qui sont capables de catalyser un large nombre de réactions chimiques essentielles au monde du vivant. En particulier, les enzymes de type Hydrogénases sont des enzymes présentes au sein de certaines algues.¹² Elles sont capables de catalyser réversiblement la réduction des protons en H_2 . Ces enzymes sont connues pour avoir une activité catalytique comparable à celle du platine¹³. Elles sont constituées d'un centre catalytique très élaboré à base de fer et/ou de nickel. Or si la nature emploie des métaux de transitions peu coûteux pour produire du dihydrogène, la plupart des catalyseurs utilisés par l'homme sont à base de métaux nobles tels que le platine et l'iridium. Les systèmes naturels sont ainsi devenus une source d'inspiration précieuse pour développer de nouveaux catalyseurs peu gourmands en énergie et bon marché pour produire l'hydrogène. Bien que les obstacles techniques restent importants, l'idée se révèle très prometteuse. Il faut en effet garder en tête que l'utilisation de complexes moléculaires pour l'électrolyse PEM requiert l'utilisation d'acides forts en milieu aqueux. Pour pouvoir être employés dans cette technologie, les catalyseurs devront donc posséder une grande stabilité en milieu acide ainsi qu'une forte insolubilité en milieu aqueux. Les systèmes développés ces dernières années sont principalement des complexes à base de fer, de nickel, de cobalt ou de molybdène. Nous allons dans un premier temps présenter la démarche de biomimétique des centres actifs des hydrogénases.

1.3.1. Les modèles synthétiques des hydrogénases

Une première approche pour reproduire l'activité des enzymes consiste à synthétiser un modèle de leur centre actif. La structure et les mécanismes catalytiques associés à la réduction des protons par les hydrogénases sont largement étudiés dans la littérature¹⁴⁻¹⁶. La structure étant connue, plusieurs équipes scientifiques cherchent à modéliser le site actif de ces enzymes par des complexes moléculaires dans le but d'obtenir une réactivité voisine du système naturel. Il existe différents types d'hydrogénases : celle à base de nickel-fer ([Ni-Fe]), celle à base de fer ([Fe-Fe]).

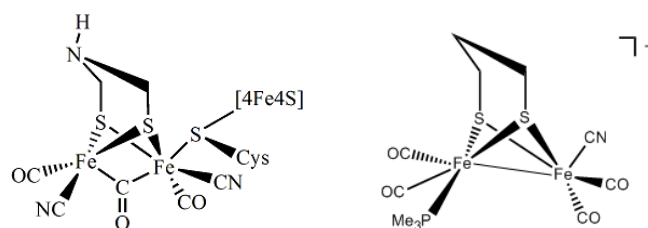


Figure 8 : Structure du site actif d'une enzyme hydrogénase de type [Fe-Fe]¹⁷ (gauche), structure d'un système biomimétique du site actif¹⁸ (droite).

Le site actif de l'hydrogénase [Fe-Fe] représenté sur la Figure 8. Il est constitué d'un cluster dinucléaire de fer qui est connecté à un cluster Fe₄S₄ par un intermédiaire d'un pont cystéinique. La sphère de coordination du cluster dinucléaire de fer est complétée par des ligands carbonyles et cyanures ainsi qu'un pont dithiolate. Un exemple de complexe biomimétique de ce centre actif est également présenté Figure 8. Les études concernant des systèmes biomimétiques du site actif des hydrogénases à base de fer montrent qu'il est possible de moduler les propriétés électrocatalytiques de ces complexes en modifiant les substituants de la sphère de coordination des ions fer.¹⁹⁻²³ Il a notamment été montré que la présence d'un site vacant sur le métal et d'un ligand protonable permettait d'améliorer l'activité de tels catalyseurs. Actuellement, les modèles synthétiques présentent une bonne similitude au niveau structural avec les systèmes naturels, ce sont donc de bons systèmes pour étudier le mécanisme catalytique de ces enzymes. L'activité de ces modèles ne permet cependant pas encore d'égaler celle des enzymes²⁴ (Figure 8). Le mécanisme de réduction des protons en H₂ par les hydrogénases implique la participation des différentes parties de l'enzyme et ne se limite pas seulement à celle des sites actifs. Par ailleurs, ces complexes ne sont pas assez robustes pour résister aux conditions de fonctionnement des électrolyseurs PEM.

1.3.2 Les systèmes synthétiques bio-inspirés

Parallèlement au développement des systèmes biomimétiques se sont développés un large nombre de catalyseurs bio-inspirés. Ces derniers sont constitués d'une charpente moléculaire plus robuste que celle du site actif des hydrogénases tout en s'inspirant de son principe de fonctionnement. Ces systèmes sont principalement des complexes de nickel, molybdène et cobalt. Dans ce travail de thèse, nous avons principalement étudiés des complexes de cobalt et deux complexes de nickel. Nous allons donc présenter l'état de l'art concernant ces deux familles de complexes.

1.3.2.1 Les complexes de nickel

Les complexes bis(glyoxime) :

Les complexes de type bis(glyoxime)nickel (Figure 9) reportés en 2007 par Pantani *et col.* présentent une activité catalytique pour la réduction des protons dans le DMF en présence d'acide perchlorique. Bien que le mécanisme catalytique n'ait pas été élucidé, ces composés ont été déposés et immobilisés sur la surface d'une électrode en carbone vitreux. L'étude de l'électrode ainsi modifiée par voltampérométrie cyclique montre que ces complexes présentent également une activité catalytique en phase hétérogène en milieu aqueux acide.

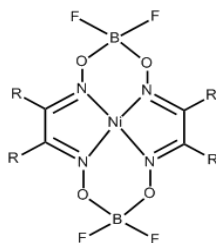


Figure 9 : Structure du complexe $[Ni(drg)_2(BF_2)_2]$; $r = p, m$; $R = Ph, Me$

Plus récemment, Fontecave *et col.* ont décrit une nouvelle famille de complexes dans laquelle le ligand bis(glyoxime) a été remplacé par un ligand diimine-dioxime noté $((DO)_2BF_2pn)$ (Figure 10). Cette substitution permet de conserver l'activité catalytique du complexe tout en lui apportant une meilleure stabilité.²⁵

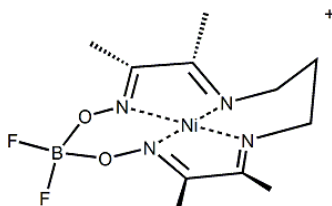


Figure 10 : Structure du complexe $[Ni(DO)_2BF_2pn]^+$

Les complexes de phosphine :

Une des questions fondamentales concernant le fonctionnement des enzymes hydrogénases se rapporte au rôle précis de la fonction amine présente sur le ligand dithiolate pontant les deux ions métalliques. Pour y répondre, Dubois *et col.* ont développé des complexes mononucléaires de nickel et se sont intéressés à sonder l'influence de l'incorporation d'une base azoté au sein du ligand selon sa nature et sa position. Il résulte de ces études que la position de la base influe notablement sur l'activité catalytique des complexes.^{26,27} Le complexe $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ comportant quatre amines « pendantes » dans la seconde sphère de coordination (Figure 11) possède une efficacité remarquable envers la réduction des protons à $-1,13 \text{ V vs Fc}$ ($-0,63 \text{ vs ECS}$) dans un mélange ACN/H₂O. Cette activité est supérieure à celle de l'enzyme hydrogénase à base de fer la plus efficace mais est néanmoins obtenue à un potentiel plus négatif. Cette grande efficacité a été attribuée à la présence des fonctions amines sur les ligands qui jouent le rôle de relai de protons et transfèrent ainsi les protons de la solution vers le centre métallique.²⁸

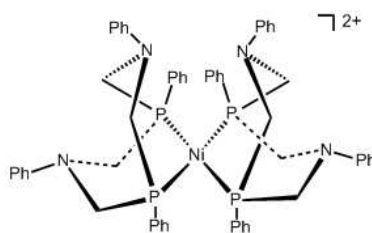
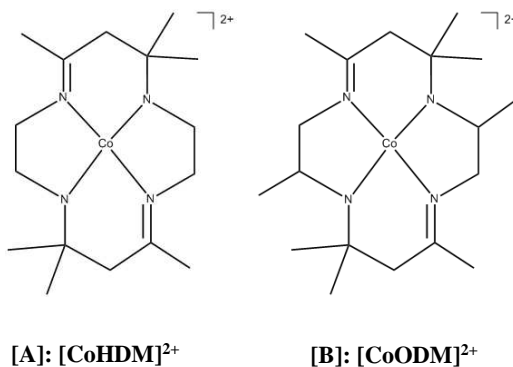


Figure 11 : Structure du catalyseur $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$ comportant des fonctions amines jouant le rôle de relai de protons.

1.3.2.2 Les complexes de cobalt

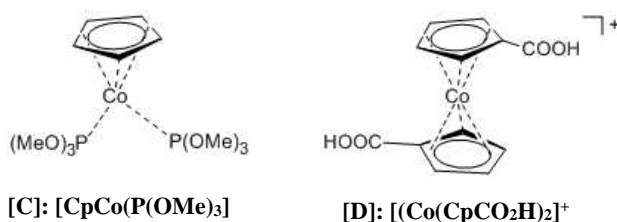
Les complexes de diène-N₄ :

La capacité des complexes de cobalt à induire la réduction des protons a été découverte un peu par hasard. Dans les années 1980, alors qu'Eisenberg *et col.* électrolysent des complexes macrocycliques diènes-N₄ pour étudier leur activité envers la réduction du CO₂ dans un mélange eau/acétonitrile, ils observent un dégagement de H₂. Les surtensions appliquées sont alors très élevées ($-1,5$ et $-1,6 \text{ V vs ECS}$)²⁹.



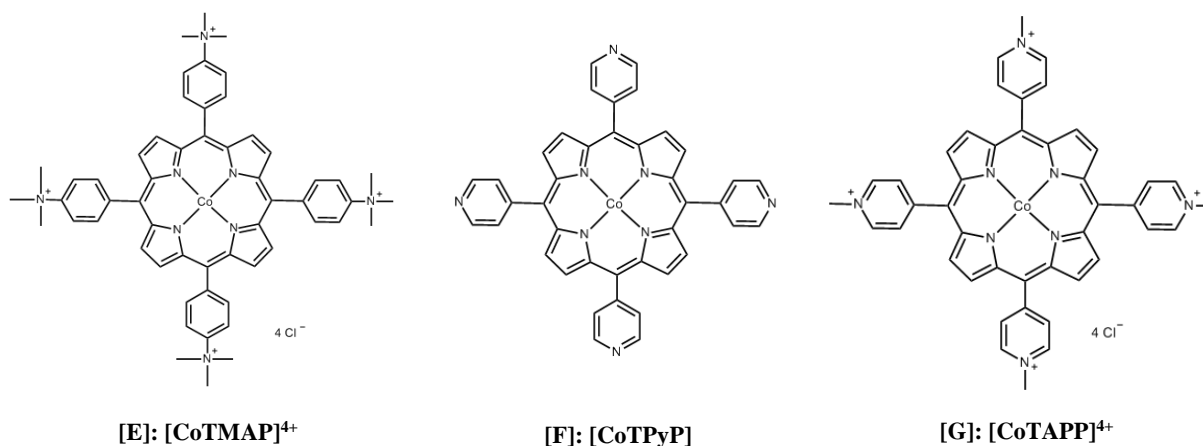
Les complexes de diphosphines, cyclopentadiényle :

Peu après, Köelle *et col.* décrivent des catalyseurs de Co(I) de structure assez différente, le métal étant coordonné par deux phosphines ou phosphites (complexe [C]) et un ligand cyclopentadiényle. Sous électrolyse et en milieu aqueux acide (pH = 5), ils conduisent à la formation de H₂ avec de bon rendement. La surtension appliquée est encore relativement élevée (-1,15 V vs ECS)³⁰. Le complexe [D] comportant deux ligands cyclopentadiényle et étudié ensuite par Grätzel *et al.* permettra d'abaisser cette surtension (-0,9 V vs ECS)³¹.



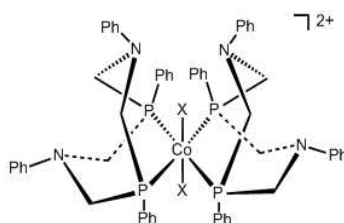
Les complexes de porphyrine :

En 1985, Spiro *et col.* s'intéressent à des complexes de porphyrine de cobalt.³² Ces complexes sont efficaces en réduction de protons dans l'eau (à pH = 7) à de faibles surtension (-0,95 V vs ECS). Cependant, un phénomène d'adsorption du catalyseur sur la surface de l'électrode est observé, limitant ainsi la cinétique de la réaction de réduction des protons.



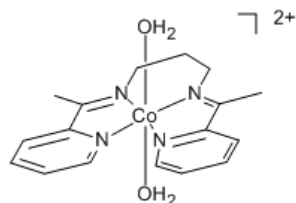
Les complexes de phosphine :

Le complexe [H] a été présenté par Dubois *et col.* suite aux travaux effectués sur son homologue de nickel^{28,33,34}. En présence d'un acide fort (CF₃SO₃H), ce complexe perd un ligand disphosphine conduisant à la formation d'un complexe dicationique actif en catalyse à un potentiel positif (-0,285 V *vs* Fc ; +0,215 V *vs* ECS). Comme dans le cas de ses analogues de nickel, les amines jouent le rôle de relai de protons lors de la catalyse.



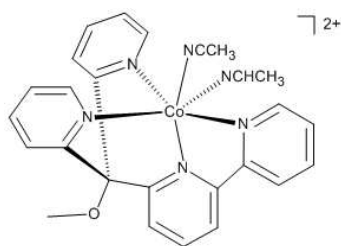
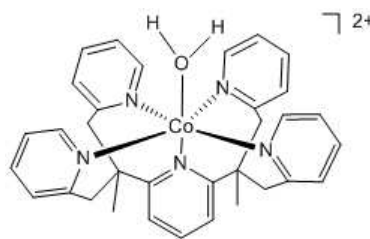
[H]: X = CH₃CN [Co(P^{Ph}₂N^{Ph}₂)₂(CH₃CN)₂]²⁺

En 2011, Peters & Gray ont étudié l'activité électro catalytique de complexes de cobalt bis(iminopyridine) en condition d'électrolyse dans l'eau, à différents pH³⁵. Le comportement observé en voltamétrie cyclique dépend fortement du pH. Ils proposent alors deux mécanismes catalytiques différents pour expliquer ce phénomène. Un mécanisme centré sur le métal à pH élevé et un mécanisme centré sur le ligand à pH faible.

[I]: [Cobis(iminoPyr)]²⁺

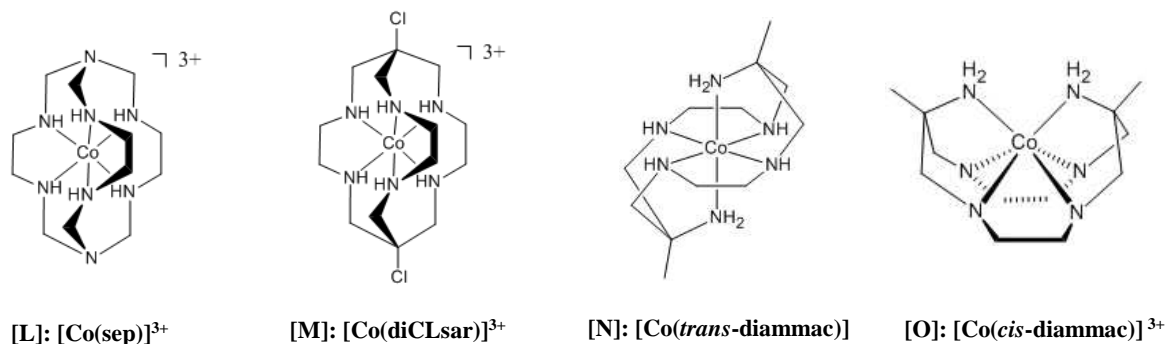
Les complexes de poly(pyridines) :

Les complexes comportant des ligands poly(pyridine) sont également largement étudiés dans le domaine. Ils ont été présentés pour la catalyse de réduction des protons pour la première fois par Chang *et col.* avec le complexe $\text{Co}(\text{PY4})(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (complexe [J]).³⁶ Plus récemment a été décrit le complexe $\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})$ capable de réduire les protons sur une électrode de mercure durant une période de 60 heures dans un mélange eau/acétonitrile (-1 V vs ECS) avec un TON (turn over number) de 55 000³⁷. C'est actuellement le catalyseur moléculaire le plus efficace décrit dans la littérature.

[J]: [Co(PY4)(CH₃CN)₂]²⁺[K]: [Co(PY5Me₂)(H₂O)]²⁺

Les complexes hexa-ammines :

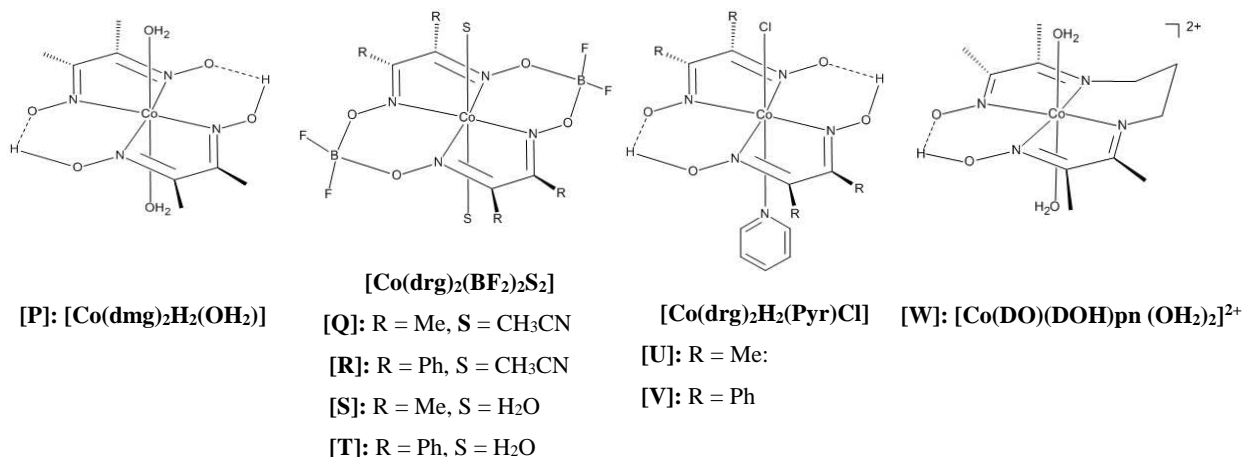
Il est également connu que certains complexes de cobalt bien que possédant une sphère de coordination saturée sont capables de catalyser la réduction des protons en H_2 . Les travaux de Berhardt³⁸ et Sargeson³⁹ montrent que les complexes hexa-ammines présentent une activité mais seulement à la surface d'électrodes de mercure⁴⁰. Dans cette famille de complexes, certains possèdent une structure où l'ion cobalt est totalement encagé par un ligand macrocyclique (sépulcrates : L,M et sarcophagines : N) ou partiellement (complexes diamacs : O). L'étude de ces composés en milieu aqueux acide montre qu'ils sont actifs en catalyse à des potentiels assez négatifs (-1 V vs ECS et -1,3 V pour les diaamacs). Le mécanisme catalytique impliquant ces complexes hexacoordonnés reste inconnu.



Comme dans le cas des porphyrines de cobalt, ces complexes ont tendance à s'adsorber sur la surface de l'électrode.

Les complexes bis(glyoxime)cobalt:

L'étude de cette famille de complexe a débuté dans les années 1970 avec les travaux de Schrauzer sur un composé modèle du site actif de la vitamine B₁₂.⁴¹ Les auteurs observent alors un dégagement de dihydrogène au cours de leur étude. Quelques temps après, en 1986, Espenson et Connelly observent la formation de H₂ en présence d'acide avec un autre complexe de la famille des bis(glyoxime)cobalt ; le complexe Co(dmg)₂(BF₂)₂(H₂O)₂ (complexe [Q])⁴². Un donneur sacrificiel d'électron (C^I) est alors nécessaire pour permettre la formation de l'espèce réduite active cat^{red}.



En 2005, l'équipe de Artero et Fontecave reprennent les travaux de Espenson et Connelly et étudient les complexes Co(dmg)₂H₂(Pyr)Cl (complexe [U]) et Co(dmg)₂(BF₂)₂(OH₂)₂ (complexe [S]) par voie électrochimique en solution organique. Ces deux complexes sont tous deux actifs en électro catalyse de réduction des protons aux potentiels respectifs de -0,90 V et -0,55 V vs Ag/AgCl (-0,92 V et -0,57 V vs ECS), 3 M, NaCl (TON = 100 et 80).⁴³ Ces valeurs mettent en évidence une forte influence du

groupement électro-attracteur BF_2 sur la réductibilité du centre métallique. Ainsi, le potentiel électrochimique du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ du complexe [S] est significativement plus élevé que celui de son analogue [U]. Parallèlement, cette substitution est cependant responsable d'une perte d'activité catalytique due à la formation d'une espèce moins nucléophile. L'utilisation d'acides plus forts est alors nécessaire pour que la réduction ait lieu. Une modification du potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ est également observée par variation des substituants des imines (Me, Ph) ou par substitution des ligands axiaux.

Dans le même temps, Peters *et col.* étudient le complexe $\text{Co}(\text{dmg})_2(\text{BF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (complexe [Q]) en présence d'acide trifluoroacétique. Ce complexe se révèle très efficace pour générer du dihydrogène à un faible surpotentiel de $-0,55\text{V}$ vs ECS dans l'acétonitrile⁴⁴. Ici encore, le ligand a été modulé pour optimiser les propriétés du complexe. Ainsi, si le complexe [U] se dégrade rapidement en présence d'acide⁴² le complexe [Q] ponté par le groupement BF_2 se révèle plus résistant.⁴⁴ La substitution des groupements méthyles sur les ligands oximes par des phényles électroattracteurs permet quant-à-elle de réduire le complexe à un potentiel plus positif ($-0,28\text{ V}$ contre $-0,55\text{ V}$ vs ECS dans ACN). Cependant, ici encore cet effet s'accompagne d'une diminution de l'activité électro catalytique du complexe. Un acide plus fort doit donc être employé. Le même comportement a donc été observé par les deux équipes. Les complexes de la famille des bis(glyoxime)cobalt se posent donc comme de bons catalyseurs pour la réduction des protons à de faibles potentiels. Pourtant, malgré la présence de ligands macrocycliques, ces complexes sont souvent sujets à l'hydrolyse en conditions acides.

Pour contrer ces problèmes d'instabilité en présence d'acide, un chapeau carboné a finalement été introduit afin de rendre le squelette du complexe [P] plus robuste. Le complexe $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2$ a ainsi été synthétisé par l'équipe de Artero et Fontecave²⁵. La substitution des deux oximes par deux fonctions imine permet de conserver l'activité catalytique du complexe tout en garantissant la stabilité de la molécule envers l'hydrolyse.

Les complexes tris(glyoxime)cobalt ou clathrochélates de cobalt.

Notre équipe s'est alors intéressée aux complexes de la famille des tris(glyoxime)cobalt où les ligands sont chapeautés par des groupements borate. Dans ces complexes, l'ion métallique a une sphère de coordination saturée par un ligand macrocyclique hexadente comprenant trois fragments bis(glyoxime). Ces complexes font partie de la famille des clathrochélates. L'étude de l'activité électro catalytique des complexes [X], [Y], [5] et [Z] vis-à-vis de la réduction des protons s'est révélée très prometteuse. Le complexe [Y] présente notamment une bonne activité électro catalytique à un faible potentiel ($-0,55\text{ V}$ vs ECS dans ACN).^{45,46} Comme avec les bis(glyoxime)cobalt, nos études ont montré que les substituants du chapeau borate ainsi que ceux présents sur les ligands glyoxime influencent les potentiels redox du centre métallique au sein de cette famille de complexes, offrant ainsi de nouvelles perspectives pour moduler leurs propriétés électro catalytiques. En 2011, parallèlement à nos travaux,

Voloshin *et col.* ont synthétisé un complexe tris(glyoxime)cobalt hexachloré dans le but d'abaisser le potentiel redox de l'ion cobalt (complexe [AA], Figure 12). Ce complexe présente une activité catalytique à un potentiel de seulement -0,26 V *vs* Ag/AgCl (-0,28 V *vs* ECS).⁴⁷ en présence d'acide perchlorique. C'est actuellement le surpotentiel le plus faible ayant été obtenu avec un complexe de cobalt.

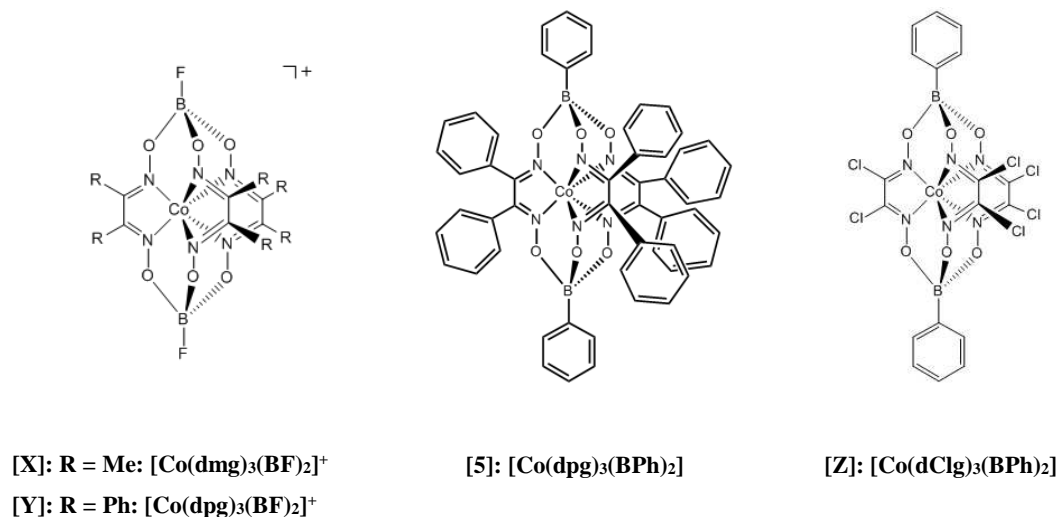


Figure 12 : Structures des complexes tris(glyoxime)cobalt décrits dans la littérature pour leur activité en catalyse de réduction des protons.

Quasiment tous les catalyseurs présentés dans cette partie ont été décrits comme des « catalyseurs purement moléculaires » pour la réduction des protons, c'est-à-dire que l'on suppose que l'espèce active est une molécule bien définie. Cependant, la fragilité de certains de ces complexes en milieu acide amène à se questionner sur la réelle nature du catalyseur.

1.4 Contexte et objectif de cette thèse

1.4.1 Travaux antérieurs

Comme nous l'avons expliqué plus haut, la finalité de ces catalyseurs est d'abaisser le coût énergétique de production du dihydrogène en les incorporant dans les électrolyseurs PEM. Dans ce contexte, notre équipe travaille depuis une dizaine d'années sur l'électrocatalyse pour la production du dihydrogène. L'un de nos objectifs est de remplacer l'électrode de platine à la cathode des cellules d'électrolyse PEM par une électrode en carbone vitreux modifiée par un film de catalyseur moléculaire. Cette approche permettrait de réduire considérablement le coût de cette technologie. Parmi le vaste choix de catalyseurs reportés dans la littérature, notre équipe a choisi de travailler avec

les complexes bis(glyoxime)cobalt et tris(glyoxime)cobalt qui possèdent une bonne stabilité en conditions acides ainsi que de multiples sites de fonctionnalisation disponibles. Ces sites offrent la possibilité de moduler les propriétés redox des complexes mais aussi de les fonctionnaliser en vue de les greffer sur une électrode carbone. Avant de déposer de tels complexes à la cathode d'électrolyseurs de type PEM, il est nécessaire d'identifier lesquels sont des catalyseurs à la fois robustes et efficaces tout en fonctionnant à un potentiel modérément réducteur en milieu acide. La première propriété que nous avons voulu optimiser est le potentiel de fonctionnement de ces catalyseurs. En effet, les catalyseurs fonctionnant à un potentiel électro-catalytique très négatif ne présentent que peu d'intérêt en vue d'applications technologiques, le but étant d'obtenir des catalyseurs efficaces à de faibles potentiels sur un matériau d'électrode tel que le carbone vitreux. Nous venons de voir que pour améliorer les propriétés des catalyseurs actuels, une approche consiste à moduler le potentiel électro catalytique à travers des modifications structurales des ligands de la sphère de coordination du cobalt. Néanmoins, les espèces ainsi générées à un potentiel plus positif sont moins nucléophiles et nécessitent l'utilisation d'acides plus forts. Au cours de sa thèse, le Dr. Minh Thu Dinh NGuyen a ainsi étudié les complexes représentés sur la Figure 13 dans le but moduler finement leur potentiel électro catalytique⁴⁸.

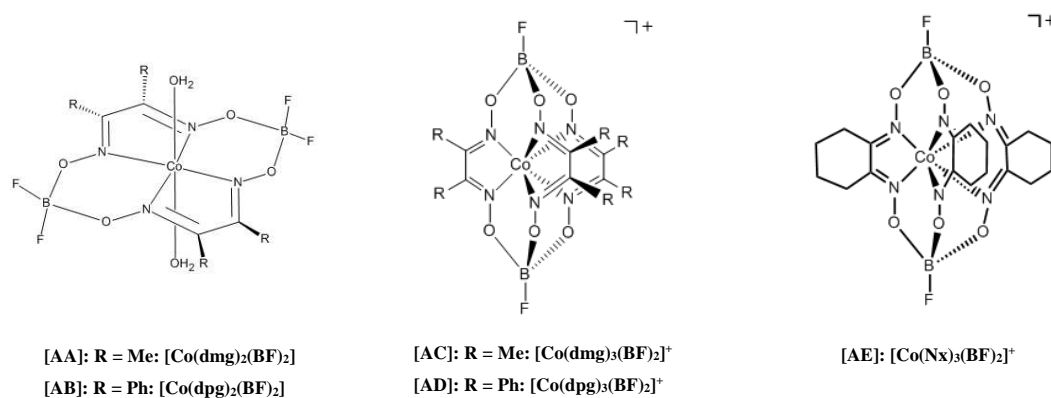


Figure 13 : Structures des complexes bis(glyoxime)cobalt et tris(glyoxime)cobalt étudiés par le Dr. Minh Thu Dinh NGuyen au cours de sa thèse.

Les études électrochimiques qu'elle a entrepris ont montré que c'est l'état d'oxydation Co(I) de ces complexes qui est responsable de leur réactivité en présence d'acide et que le potentiel de la vague de réduction Co^{II}/Co^I est fortement liée à la nature du ligand. Par ailleurs, la stabilité des complexes en milieu acide a été évaluée par spectroscopie UV-visible. La dégradation en milieu organique est plus ou moins rapide selon les substituants et les complexes tris(glyoxime)cobalt présentent une meilleure stabilité que les complexes bis(glyoxime)cobalt à durée égale.⁴⁶ Une seconde condition pour l'utilisation de ces complexes dans les électrolyseurs PEM concerne leur immobilisation sur électrode de carbone. Très peu d'études des catalyseurs en phase hétérogène sont décrites dans la littérature⁴⁹.

Minh Thu Dinh Nguyen a donc entrepris d'immobiliser les complexes étudiés précédemment sur la cathode d'un électrolyseur industriel à électrolyte polymère solide (PEM) (Travail effectué dans l'équipe du Dr. Pierre Millet du Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud).⁵⁰ Pour cela, les complexes ont été adsorbés à la surface d'un noir de carbone et déposés sur la surface de l'électrode. Le catalyseur ainsi déposé reste actif beaucoup plus longtemps. Ce travail a mis en évidence le rôle crucial de la mise en forme des catalyseurs sur leur activité en catalyse. En effet, les résultats sont très prometteurs : les catalyseurs développent une activité importante sur plusieurs semaines. Cependant, l'étude des dépôts au microscope électronique montre qu'une importante partie du complexe reste sous forme de cristaux isolés, ce qui rend le contact électrique avec le support de graphite difficile et diminue le nombre de sites disponibles pour la réaction catalytique. De plus, le complexe a tendance à se solubiliser dans le flux d'eau traversant l'électrolyseur en fonctionnement. Pour évaluer la viabilité de nos complexes, il est donc primordial d'étudier leur stabilité en milieu aqueux acide. En effet, les études antérieures ont montré que les complexes bis(glyoxime)cobalt peuvent être sujet à des réactions d'hydrolyse en condition réductrices en milieu acide conduisant à la décomposition du complexe par déligandation. Par ailleurs, la majorité des catalyseurs moléculaires à base de cobalt possèdent des TON très modestes de l'ordre de quelques centaines. Parallèlement à notre travail, une étude électrochimique menée au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire de l'Université Paris Diderot a mis en évidence une altération du complexe $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF}_4)]^+$ en condition d'électrolyse acide. L'altération de ce complexe en présence d'acide conduit à l'électrodéposition de nanoparticules métalliques à la surface de l'électrode en carbone⁵¹. L'activité électro-catalytique de ces nanoparticules a été testée en milieu aqueux neutre : l'activité observée pour la réduction des protons est remarquable. Cette étude nous a amené à considérer ces complexes sous une nouvelle perspective. Remettant en cause la nature même du catalyseur, elle nous pousse également à nous interroger sur les limites de la catalyse moléculaire. Il nous est donc apparu judicieux de nous intéresser au devenir de ces complexes moléculaires dans les conditions très acides imposées en catalyse de réduction des protons. Les complexes moléculaires subissent-ils une dégradation partielle ou totale ? Ou évoluent-ils vers une nouvelle espèce active ? Dans ce cas, quelle est sa nature, quelles sont ses propriétés et est-il possible de la caractériser ?

1.4.2 Objectifs du travail de thèse

Les travaux menés au laboratoire ont révélé le fort potentiel des complexes tris(glyoxime)cobalt pour l'électrocatalyse de la réduction des protons et notamment pour leur intégration à la cathode des électrolyseurs PEM. Ces résultats excitants nous ont poussés à développer de nouvelles stratégies pour optimiser et contrôler leurs propriétés électro-catalytiques en vue de développer un catalyseur stable et d'une grande efficacité. Nous nous sommes également intéressés aux catalyseurs analogues

bis(glyoxime)nickel. Parallèlement à ce travail, les travaux publiés par Savéant *et col.* sur le complexe $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF}_4)]^+$ nous ont amené à nous questionner sur la nature réelle de l'espèce active impliquée dans la réduction des protons. Il s'agissait donc d'élucider le mode d'action de ces complexes. Sont-ils à l'origine d'une catalyse purement moléculaire ? Ou au contraire se comportent-ils comme des précurseurs pour la formation du catalyseur ? Enfin, nous nous sommes intéressés à immobiliser nos complexes au sein de réseaux de coordination dans le but d'améliorer la stabilité et l'hétérogénéité du complexe tout en facilitant l'accès aux sites catalytiques.

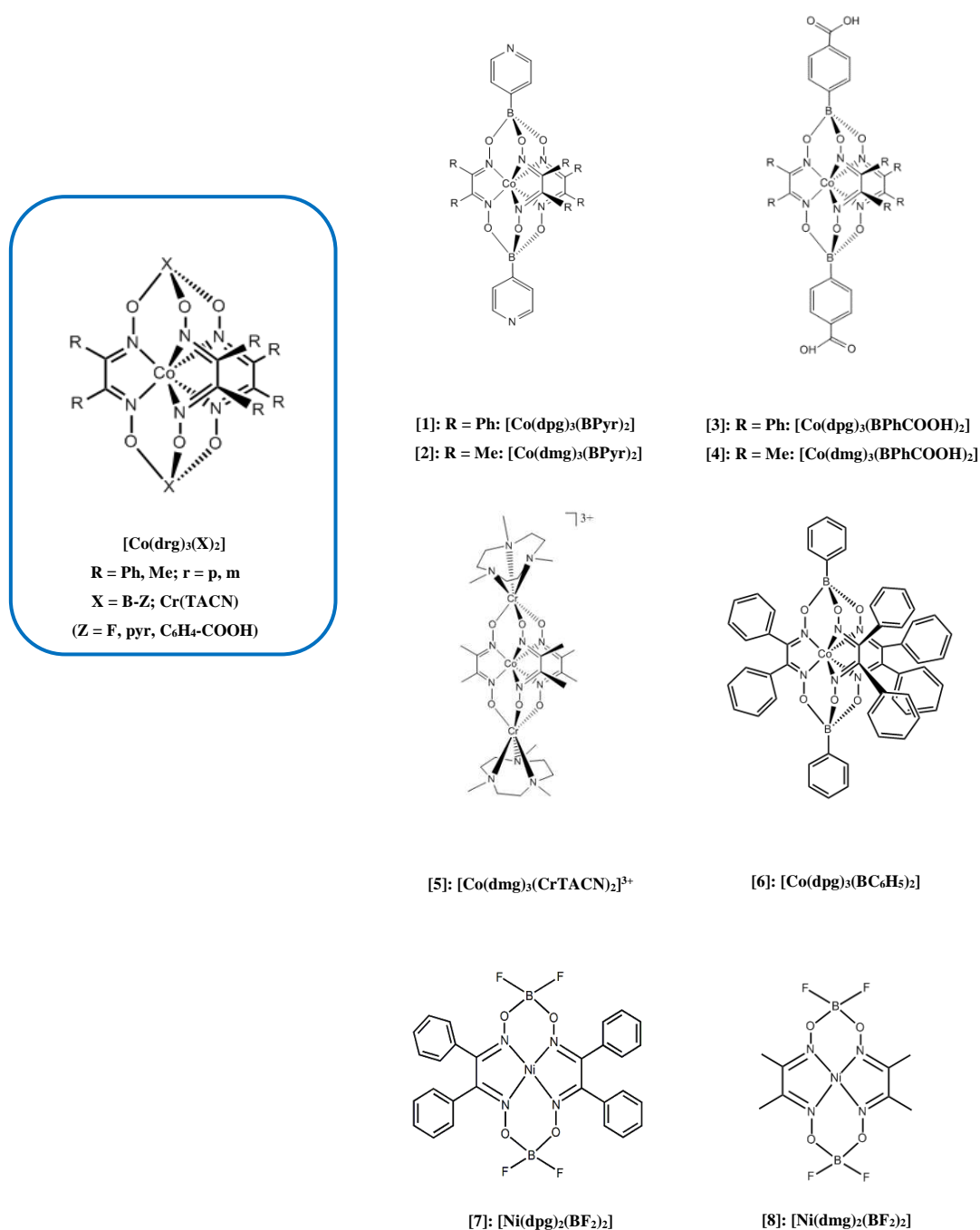


Figure 14 : Structures des complexes tris(glyoxime)cobalt et bis(glyoxime)nickel étudiés dans ce manuscrit.

Nous présentons donc dans le Chapitre 2 la synthèse et l'étude électrochimique de nouveaux complexes analogues tris(glyoxime)cobalt (complexes [1]-[6], Figure 14) et bis(glyoxime)nickel (complexes [7] et [8], Figure 14). Les substituants en position X et R des complexes cibles synthétisés ont été choisis dans le but de :

- i) moduler les propriétés redox et électrocatalytiques des complexes.
- ii) intégrer des fonctions coordinantes sur le squelette organique en vue d'immobiliser les complexes au sein de réseaux de coordination (Chapitre 4).

L'étude de l'activité catalytique de ces complexes a été étudiée en phase homogène.

Ces mêmes complexes ont donc ensuite été étudiés en condition d'électrolyse réductrice en milieu acide. Des électrodépositions sur des électrodes de carbone ont été entreprises afin d'étudier l'activité catalytique et la nature des dépôts. Nous avons notamment tenté de rationaliser l'influence de la sphère de coordination des complexes sur l'activité catalytique des dépôts. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 3 et ont pour but de déterminer si les complexes se comportent plutôt comme des catalyseurs ou des précurseurs pour la formation de l'espèce catalytique.

Enfin, dans le chapitre 4, les complexes tris(glyoxime)cobalt comprenant une fonction coordinante ont été engagés dans la synthèse de réseaux moléculaires tridimensionnels. L'objectif dans cette partie est d'intégrer le complexe moléculaire au sein de la charpente d'un réseau moléculaire (Figure 15). Cette approche permettrait d'améliorer la stabilité et l'hétérogénéité du complexe tout en facilitant l'accès aux sites catalytiques.

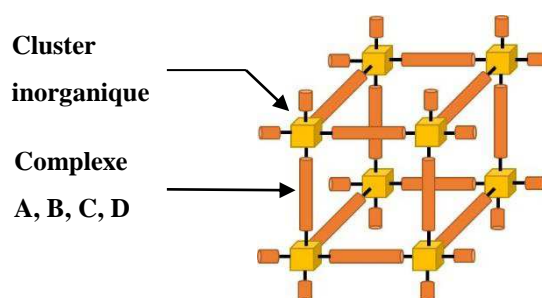


Figure 15 : Structure tridimensionnelle de type MOF incluant les complexes étudiés [1], [2], [3] ou [4].

Références

- (1) <http://www.iea.org/>.
- (2) http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/weto-h2_en.pdf, 49.
- (3) <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/statistical-review-of-world-energy-2013.html>, 42.
- (4) Council, W. E. http://www.worldenergy.org/documents/ser_2010_report_1.pdf **2010**.
- (5) (GIEC),
http://www.climatechange2013.org/images/uploads/WGIAR5-SPM_Approved27Sep2013.pdf **2013**.
- (6) <http://www.cea.fr/jeunes/themes/l-energie-nucleaire/l-energie-nucleaire-fusion-et-fission>.
- (7) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *PNAS* **2006**, *103*, 15729.
- (8) <http://www.cea.fr/jeunes/themes/les-energies-renouvelables/l-hydrogene/caracteristiques-de-l-hydrogene>.
- (9) Graetz, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 73.
- (10) Pourcelly, G. http://www2.cnrs.fr/sites/communiqu/fichier/gp_presentation.pdf, slide 6 **2013**.
- (11) Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. *Catal. Tod.* **2009**, *139*, 244.
- (12) Vignais, P. M.; Billoud, B. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4206.
- (13) Jones, A. K.; Sillery, E.; Albracht, S. P. J.; Armstrong, F. A. *Chem. Commun.* **2002**, 866.
- (14) Volbeda, A.; Garcin, E.; Piras, C.; de Lacey, A. L.; Fernandez, V. M.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989.
- (15) Siegbahn, P. E. M.; Tye, J. W.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414.
- (16) De Lacey, A. L.; Fernández, V. M.; Rousset, M.; Cammack, R. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4304.
- (17) Lubitz, W.; Reijerse, E.; van Gestel, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4331.
- (18) Gloaguen, F.; Lawrence, J. D.; Schmidt, M.; Wilson, S. R.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12518.
- (19) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1664.
- (20) Evans, D. J.; Pickett, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 268.
- (21) Gloaguen, F.; Lawrence, J. D.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9476.
- (22) Gloaguen, F.; Rauchfuss, T. B. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100.

- (23) Singleton, M. L.; Crouthers, D. J.; Duttweiler, R. P.; Reibenspies, J. H.; Darensbourg, M. Y. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5015.
- (24) Tard, C. d.; Pickett, C. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245.
- (25) Jacques, P. A.; Artero, V.; Pecaut, J.; Fontecave, M. *PNAS* **2009**, *106*, 20627.
- (26) Wilson, A. D.; Newell, R. H.; McNevin, M. J.; Muckerman, J. T.; Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 358.
- (27) Curtis, C. J.; Miedaner, A.; Ciancanelli, R.; Ellis, W. W.; Noll, B. C.; Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. *Inorg. Chem.* **2002**, *42*, 216.
- (28) Helm, M. L.; Stewart, M. P.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *Science* **2011**, *333*, 863.
- (29) B. Fischer, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7361.
- (30) Ohst, S. K., U. *Inorg Chem* **1986**, *25*, 2689.
- (31) Kölle U.; Infelta, P. P. G., M. *Inorg Chem* **1988**, *27*, 879.
- (32) T.G., K. R. M. S. *Inorg Chem* **1985**, *24*, 2373.
- (33) Jacobsen, G. M.; Yang, J. Y.; Twamley, B.; Wilson, A. D.; Bullock, R. M.; Rakowski Dubois, M.; Dubois, D. L. *Energy & Environmental Science* **2008**, *1*, 167.
- (34) Wiedner, E. S.; Yang, J. Y.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *Organometallics* **2010**, *29*, 5390.
- (35) Stubbert, B. D.; Peters, J. C.; Gray, H. B. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18070.
- (36) Bigi, J. P.; Hanna, T. E.; Harman, W. H.; Chang, A.; Chang, C. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 958.
- (37) Sun, Y.; Bigi, J. P.; Piro, N. A.; Tang, M. L.; Long, J. R.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9212.
- (38) Bernhardt, P. V. *Inorg Chem* **1999**, *38*, 5086.
- (39) Creaser, I. I. G., L. R.; Geur, R. J.; Launikonis, A.; Lay, P. A.; Lydon, J. D.; McCarthy, M. G.; Mau. A. W-H.; Sargesson, A.; Sasse, W. H. F. *Inorg Chem* **1985**, *24*, 2671.
- (40) Houlding, V. G., T.; Kollé, U.; Gratzel, M. *Chem. Commun.* **1982**, *12*, 681.
- (41) Schrauzer, G. N. H. R. J. *J. Am. Chem. Soc* **1971**, *93*, 1505.
- (42) Espenson, P. C. a. J. H. *Inorg Chem* **1986**, *25*, 2684.
- (43) Mathieu Razavet, V. A., and Marc Fontecave. *Inorg. Chem* **2005**, *44*, 4786.
- (44) Xile Hu, B. M. C., Bruce S. Brunshwig, Nathan S. Lewis and Jonas C. Peters *Chem Comm* **2005**, 4723.
- (45) Pantani, O.; Naskar, S.; Guillot, R.; Millet, P.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9948.
- (46) Dinh Nguyen, M. T.; Charlot, M.-F.; Aukauloo, A. *The Journal of Physical Chemistry*

- A* **2011**, *115*, 911.
- (47) Voloshin, Y. Z.; Dolganov, A. V.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7737.
- (48) Dinh N'Guyen, M. T. *thèse soutenue le 15 mars 2012 à l'Université Paris-Sud*
- (49) Pantani, O.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A.; Millet, P. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 54.
- (50) Dinh Nguyen, M. T.; Ranjbari, A.; Catala, L.; Brisset, F.; Millet, P.; Aukauloo, A. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2435.
- (51) Anxolabéhère-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Nowak, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6104.

Chapitre II :

**Synthèse et étude de nouveaux
complexes moléculaires pour
l'électrocatalyse de la réduction des
protons.**

Table des matières

2.1	Introduction	32
2.2	Nouveaux complexes clathrochélates de cobalt et de nickel.	35
2.2.1	Choix des complexes à étudier.	35
2.2.2	Synthèse des complexes	37
2.2.2.1	Complexes tris(glyoxime)cobalt à chapeau borate.....	37
2.2.2.2	Complexe tris(glyoxime)cobalt à chapeau chromé.	38
2.2.2.3	Complexes bis(glyoxime)nickel.	39
2.3	Etude électrochimique.	40
2.3.1	Caractérisation par voltamétrie cyclique.	40
2.3.1.1	Complexes tris(glyoxime)cobalt.....	40
2.3.1.2	Complexes bis(glyoxime)nickel.	50
2.3.2	Etude de la modification des complexes moléculaires en présence d'acide.....	55
2.4	Conclusion.....	61
	Références	62

2.1 Introduction

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre d'introduction, nous sommes en quête d'un catalyseur moléculaire robuste et efficace pour catalyser la réduction des protons en milieu acide. Dans cette optique, nous avons sélectionné les complexes tris(glyoxime)cobalt qui présentent une bonne stabilité en milieu acide et qui peuvent être fonctionnalisés facilement. Nous avons pour cela synthétisé de nouveaux complexes tris(glyoxime)cobalt fonctionnalisés par différents groupements. Nous avons ensuite étudié leur comportement électrochimique en solution organique. Cette étude a permis de rationaliser l'influence des substituants des ligands sur les propriétés électrochimiques des complexes. L'étude de cette série de complexes tris(glyoxime)cobalt a été élargie à deux complexes bis(glyoxime)nickel, également décrits dans la littérature comme des catalyseurs moléculaires de la réduction des protons.

Parallèlement à notre étude, un phénomène d'électrodéposition a été mis en évidence lors de l'électrolyse en milieu acide d'un complexe tris(glyoxime)cobalt (complexe [Y])¹. Ce résultat remettant en cause la nature moléculaire de ces catalyseurs, nous avons étudié plus en détail la stabilité de cette série de complexes tris(glyoxime)cobalt dans des conditions similaires. Là encore, nous nous sommes focalisés sur l'influence des ligands de la sphère de coordination sur ce phénomène d'électrodéposition.

L'étude de l'activité des catalyseurs moléculaires en réduction des protons débute généralement par une étude préliminaire consistant à enregistrer les voltamogrammes cycliques (VC) de ces complexes dans un solvant organique donné, en présence de quantité croissante de protons. La formation catalytique de dihydrogène est mise en évidence par une perte de réversibilité de la vague cathodique du système $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ dont l'intensité croît avec la concentration d'acide. La seconde étape consiste à réaliser une électrolyse d'une solution contenant le catalyseur et un grand excès d'acide. La quantité d'hydrogène produite peut alors être mesurée par chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS). Cette démarche, appliquée à un grand nombre de complexes dont les complexes tris(glyoxime)cobalt et bis(glyoxime)nickel, a conduit à les définir comme des catalyseurs moléculaires pour la réduction des protons en milieu non-aqueux acide²⁻⁴. Si les intermédiaires réactionnels mis en jeu n'ont pas encore été identifiés, plusieurs mécanismes ont été proposés. Dans le cas des bis(glyoxime)cobalt, la formation d'un hydrure de cobalt a été postulée (Schéma 1)⁵⁻⁷.

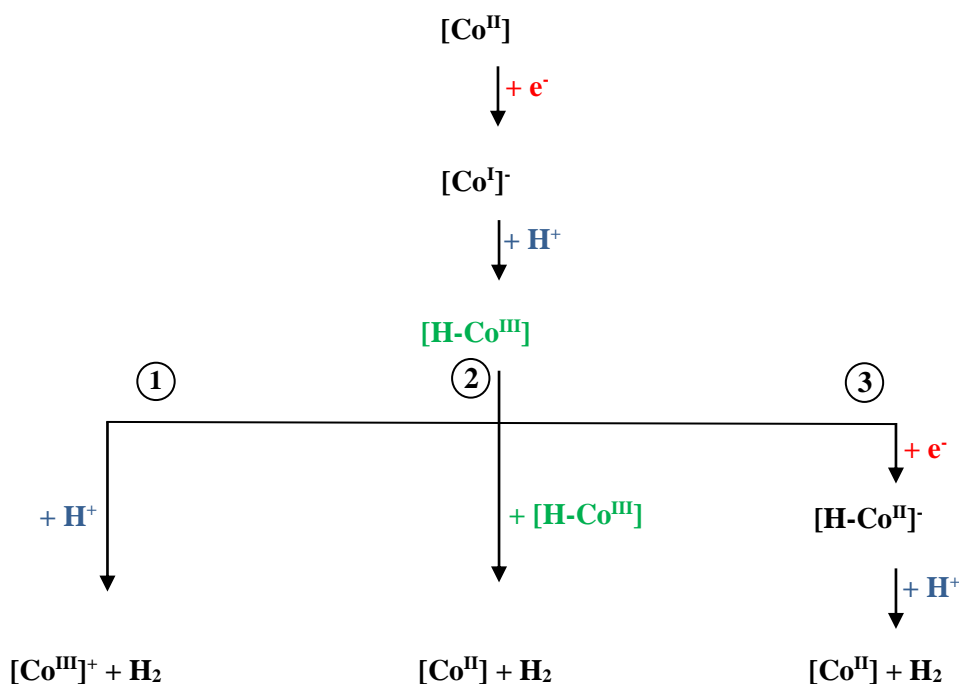


Schéma 1 : Mécanisme de la catalyse de réduction des protons par les complexes de cobalt faisant intervenir les hydrures de cobalt.

Ces mécanismes proposent qu'en présence d'acide, le complexe de cobalt initial à l'état Co(III) ou Co(II) est préalablement réduit électrochimiquement en Co(I). Le complexe réduit à l'état Co(I) se trouve alors suffisamment nucléophile pour subir une protonation et former ainsi un hydrure de Co(III) noté H-Co(III). Lorsque l'hydrure de cobalt est généré, trois voies sont possibles pour la formation d'une molécule de dihydrogène. La voie (1) suggère que l'hydrure de cobalt est suffisamment nucléophile pour réagir directement avec un autre proton provenant de l'acide en solution (et former ainsi une molécule de dihydrogène)^{5,6}. Dans la voie (3) au contraire l'hydrure de cobalt formé n'est pas suffisamment nucléophile pour réagir avec un proton. Il nécessite une réduction préalable à l'état H-Co(II)⁻. Cet intermédiaire réagit alors avec un proton pour former une molécule de dihydrogène^{5,7}. La voie (2) quant à elle, fait intervenir un mécanisme bimoléculaire. Deux hydrures H-Co(III) réagissent ensemble pour former une molécule de dihydrogène^{6,8}.

Dans le cas des complexes tris(glyoxime)cobalt, l'ion métallique possède une sphère de coordination saturée ne laissant pas de site vacant pour qu'une protonation ait lieu, rendant peu probable la formation d'un hydrure. Cela a conduit à envisager un mécanisme faisant intervenir les ligands. On considère en général que lorsqu'un complexe est oxydé ou réduit, le métal est la source ou l'accepteur de l'électron transféré. Pourtant, de nombreux ligands dotés d'une activité redox peuvent se comporter

eux-mêmes comme la source ou l'accepteur de cet électron. Dans ce cas, l'ion métallique conserve son degré d'oxydation originel après la réaction. Ces ligands sont qualifiés de redox « non-innocent ». De nombreux ligands possédant une activité redox ont été décrits pour leur implication dans divers mécanismes catalytiques^{9,10}. Dans le mécanisme envisagé, les ligands participeraient directement à la capture des deux électrons nécessaires à la production d'une molécule de dihydrogène.

Cas d'un ligand redox inactif : $M^{d^0}\text{-L} + e^- \rightarrow [M^{d^0-1}\text{-L}]^-$

Cas d'un ligand redox actif : $M^{d^0}\text{-L} + e^- \rightarrow M^{d^0}\text{-L}^{\cdot-}$

En réalité, lorsque le complexe est oxydé, l'ion métallique (M) et le ligand (L) sont tous deux affectés : la densité électronique est répartie entre les deux entités. Des méthodes de calculs théoriques sont capables de localiser cette densité électronique et offrent ainsi une description plus juste de sa répartition. Tandis que certaines études proposent qu'un complexe de type M-L possédant un ligand redox actif est capable de combiner un transfert d'électron sur le ligand et un sur le métal¹¹, une étude théorique réalisée dans notre laboratoire sur des complexes tris(glyoxime)cobalt propose quant à elle un mécanisme strictement centré sur les ligands¹² (Schéma 2). Selon cette étude, bien que les complexes tris(glyoxime)cobalt à l'état Co^{III} et Co^{II} soient des espèces bas spin, la forme réduite « Co^{I} » serait un complexe haut spin faisant intervenir une réduction partielle des ligands glyoxime. En effet, les calculs révèlent qu'une forte densité électronique est présente sur les carbones des fonctions imines. Le mécanisme proposé s'appuyant sur les calculs théoriques est schématisé ci-dessous (Schéma 2).

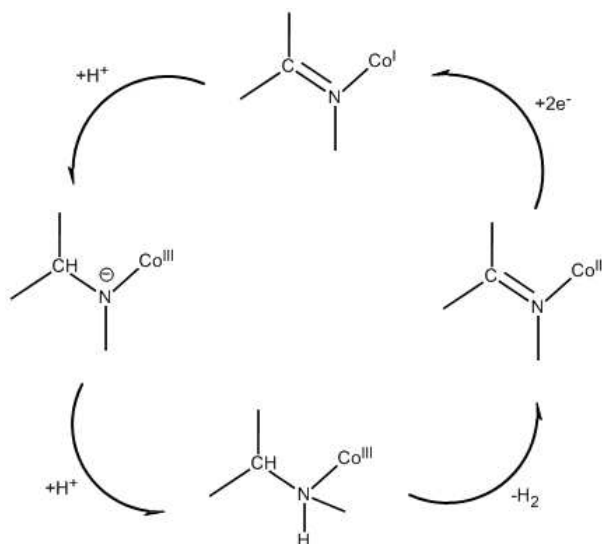


Schéma 2 : Mécanisme de la catalyse de réduction des protons par les complexes de cobalt proposé à partir de calculs théoriques.

Récemment, les études mécanistiques publiées ont été remises en question. Comme il a été précisé dans l'introduction, une étude électrochimique du complexe [Y] ($[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]^+$) a mis en évidence une altération de ce composé en présence d'un acide fort conduisant à l'électrodéposition de nanoparticules catalytiques sur l'électrode de travail¹³. Ceci amène à se questionner sur la nature du comportement électrochimique des complexes observé par voltampérométrie cyclique. Les comportements observés sont-ils réellement caractéristiques de catalyseurs moléculaires? Existe-t-il une compétition entre l'activité du catalyseur moléculaire et celle d'un catalyseur hétérogène issu de l'électrodéposition de nanoparticules? Ce chapitre vise à étudier les propriétés catalytiques de nouveaux complexes tris(glyoxime)cobalt et de deux complexes bis(glyoxime)nickel par voltampérométrie cyclique en milieu acide. Nous présenterons trois études comparatives du comportement électrochimique de ces différents complexes.

2.2 Nouveaux complexes clathrochélates de cobalt et de nickel.

Notation : dans la suite de ce manuscrit les complexes dérivés des ligands bis et tris(glyoxime) seront représentés par la formule suivante :

$[\text{Co}(\text{drg})_n\text{X}_2]$ où

- drg désigne les fragments diphénylglyoxime (dpg) et diméthylglyoxime (dmg)

- n représente le nombre de ligands glyoxime : n = 2 : bis(glyoxime) ; n = 3 : tris(glyoxime)

- X désigne l'atome ou le groupement pontant les oxygènes de ces ligands : X = BPh, $\text{BC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, BPy, BF_2 , Cr(Tacn).

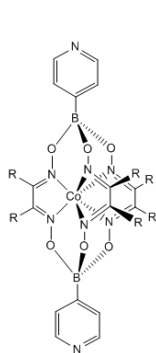
Ainsi, le complexe tris(diphénylglyoxime)bis(phénylborato)cobalt(II) sera désigné par la notation $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BPh})_2]$.

2.2.1 Choix des complexes à étudier.

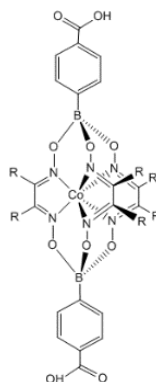
Complexes tris(glyoxime)cobalt:

Dans la première partie, nous présenterons la synthèse et l'étude de l'activité catalytique envers la réduction des protons de nouveaux complexes tris(glyoxime)cobalt : complexes [1]-[4] (Figure 1) : Ces complexes ont été modifiés par des fonctions coordinantes pyridine ou acide para-benzoïque en vue de les intégrer par la suite au sein de réseaux de coordination. Cette étude a pour but de mettre en évidence l'influence des groupements portés par les glyoximes et les bores sur les propriétés électrochimiques de cette famille de complexes. Nous étudierons ensuite le complexe

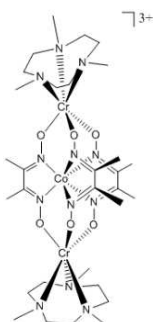
[5] afin d'évaluer l'influence du chapeau Cr(TACN) sur les propriétés électrochimiques du tris(glyoxime)cobalt. Enfin, l'électrogénération d'un dépôt à l'électrode a été étudiée pour les complexes [1] et [6].



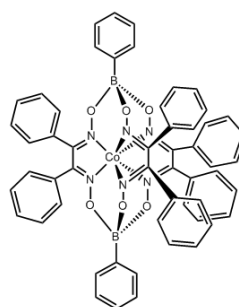
[1]: R = Ph: [Co(dpg)₃(BPyr)₂]
 [2]: R = Me: [Co(dmg)₃(BPyr)₂]



[3]: R = Ph: [Co(dpg)₃(BC₆H₄COOH)₂]
 [4]: R = Me: [Co(dmg)₃(BC₆H₄COOH)₂]



[5]: [Co(dmg)₃(CrTACN)₂]³⁺



[6]: [Co(dpg)₃(BC₆H₅)₂]

Figure 1 : Structure des complexes tris(glyoxime)cobalt étudiés dans ce manuscrit.

Complexes bis(glyoxime)nickel:

Bien que de nombreuses études mécanistiques aient été réalisées avec les complexes de cobalt bis-glyoxime, leurs homologues de nickel à savoir les complexes bis(glyoxime)nickel ont été très peu étudiés. La découverte de la structure des enzymes de type hydrogénases a révélé la présence de complexes bimétalliques de fer et hétéro-bimétalliques de fer-nickel au niveau du site actif de l'enzyme. Cette information a déclenché un engouement pour le développement de catalyseurs moléculaires à base de fer et de nickel¹⁴⁻¹⁹. Par ailleurs, des études antérieures ont révélé que de simples complexes mononucléaires de fer, cobalt, et nickel, stables en milieu acide, catalysent la réduction électrochimique des protons. Il nous est donc apparu judicieux de comparer le comportement électrochimique des complexes de nickel à ligand glyoxime (Figure 2) avec celui des complexes de cobalt précédemment étudiés (Figure 1). Si l'ion cobalt est capable de se coordiner à trois ligands glyoxime pour former un complexe tris(glyoxime)cobalt ou à deux ligands glyoxime et deux molécules de solvant pour former un complexe bis(glyoxime)cobalt, l'ion nickel est fortement stabilisé par une géométrie plan carrée. Il ne forme donc que des complexes bis(glyoxime)nickel. Voici les deux complexes de nickel étudiés dans ce chapitre.

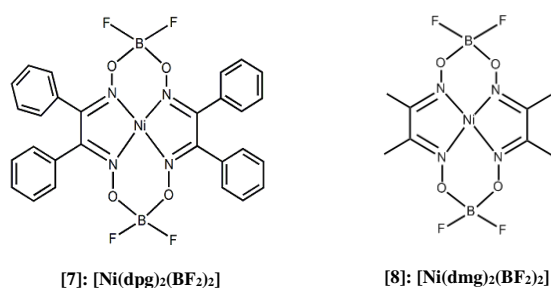


Figure 2 : Structure des complexes bis(glyoxime)nickel étudiés dans ce manuscrit.

2.2.2 Synthèse des complexes

2.2.2.1 Complexes tris(glyoxime)cobalt à chapeau borate.

La préparation de complexes octaédriques de type clathrochélates consiste en une synthèse en deux étapes permettant d'assembler les trois fragments glyoximes, les chapeaux borate et un sel de cobalt (II). Le complexe formé est un complexe de cobalt (II).

La synthèse des complexes [1]-[4] et [6] est décrite dans la partie annexe.

2.2.2.2 Complexe tris(glyoxime)cobalt à chapeau chromé.

Après avoir étudié l'influence de différents groupements borate sur les propriétés électrochimiques des complexes tris(glyoxime)cobalt, nous nous sommes également proposés d'intégrer un autre chapeau pour ponter les fragments glyoxime. En effet, si les complexes de cobalt à ligands glyoxime ont été largement étudiés comme modèle de la vitamine B₁₂ et pour la catalyse de réduction des protons, la grande majorité de ces complexes possèdent soit un proton soit un atome de bore reliant les atomes d'oxygène des ligands glyoxime. Il existe tout de même quelques exemples de complexes bis(glyoxime)cobalt où l'atome pontant a été substitué par un métal tel que l'aluminium, le gallium, l'indium ou le cuivre²⁰. De même, un certain nombre de complexes tris(glyoxime)cobalt dans lesquels les atomes d'oxygène donneurs sont connectés à de l'antimoine, du zinc, du manganèse ou du chrome ont été décrits²¹⁻²⁶. Compte-tenu du potentiel de ces composés en catalyse de réduction des protons, nous nous sommes proposé d'étudier l'influence d'un chapeau métallique à la place d'un groupement borate sur les propriétés électrochimiques du complexe de cobalt. L'objectif poursuivi étant de moduler les propriétés électrochimiques de l'ion cobalt central en remplaçant les liaisons B-O par des liaisons Cr-O, modifiant ainsi la polarisation des liaisons O-X mais aussi la nature des orbitales moléculaires mise en jeu sur le ligand. Le chrome pourrait polariser plus fortement la liaison et déplacer les potentiels redox du cobalt vers des valeurs plus positives.

La stratégie poursuivie pour la synthèse du complexe trinuécléaire consiste à connecter un atome de chrome au squelette organique que constituent les trois ligands glyoximes afin d'obtenir un ligand-cage possédant deux chrome en position apicale (position X). La cavité de ce nouveau ligand pourra ainsi accueillir un ion cobalt.

La synthèse de la brique Me₃(Tacn)Cr est décrite en Annexe.

- Synthèse de [(Me₃(tacn)Cr)(dmg)₃](ClO₄)₂.CH₃OH.

La synthèse a été réalisée selon la procédure décrite par Burdinski *et col.*²⁷. Le composé est obtenu par condensation des ligands glyoxime avec la brique Cr(Br)₃(Me₃Tacn) en présence d'une base. Le composé rouge est cristallisé dans un mélange DMF/Méthanol²⁷.

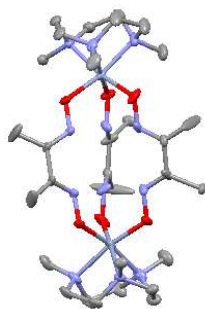


Figure 3 : Structure cristallographique du ligand $[(Me_3Tacr)(dmg)_3](ClO_4)_2.CH_3OH$ obtenu par diffraction des rayons X ; carbone (bleu), azote (jaune), oxygène (rouge), chrome (vert).

- Synthèse du complexe final $[Co^{III}(dmg)_3][Cr(Me_3Tacr)]_2(ClO_4)_3$

Le complexe final est obtenu par réaction du ligand $[(Me_3Tacr)(dmg)_3](ClO_4)_2.CH_3OH$ avec du perchlorate de cobalt (II) (introduit en large excès) à l'air. Le complexe obtenu est un complexe de cobalt (III).

2.2.2.3 Complexes bis(glyoxime)nickel.

La synthèse des complexes [7] et [8] a été adaptée selon la méthode décrite par Schrauzer et al.²⁸. Le nickel possédant une très grande affinité pour les ligands de type glyoxime (ces ligands sont utilisés pour la détection de traces de nickel^{29,30}), la première étape est la complexation du métal avec deux ligands glyoxime et permet d'obtenir le complexe dihydro $Ni(drg)_2H_2$. Puis la substitution des hydrogènes pontant les oxygènes terminaux des fonctions oximes par des groupements BF_2 a lieu. On obtient un complexe de Ni(II) et le complexe neutre $Ni(drg)_2(BF_2)_2$ ne présente pas de ligands axiaux, adoptant une géométrie plan carrée.

La synthèse des complexes [7] et [8] est décrite en Annexe.

2.3 Etude électrochimique.

2.3.1 Caractérisation par voltamétrie cyclique.

2.3.1.1 Complexes tris(glyoxime)cobalt.

L'étude menée par Savéant *et al*³ sur le complexe $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]^+$ (complexe [Y]) montre qu'une augmentation du courant de la vague cathodique $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ (vague 1, Figure 4-(b)) a lieu en présence d'acide. Cette augmentation, généralement attribuée à un comportement catalytique est abordée différemment dans cette étude. En effet, le comportement de cette vague en présence de grandes quantités d'acide n'est pas compatible avec le comportement d'une vague catalytique³¹. Lorsqu'une vague est caractéristique d'un comportement catalytique, elle présente tout d'abord une augmentation de courant en conservant une allure en forme de pic. Lorsqu'une forte concentration en substrat est atteinte, la vague adopte une forme de plateau. À ce stade, le courant n'augmente plus et la vitesse de diffusion du substrat à l'électrode est alors le seul paramètre limitant la réaction catalytique. En revanche, le comportement observé pour le complexe $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]^+$ est différent. En présence d'acide on observe 4 vagues cathodiques irréversibles. En balayant vers les potentiels négatifs, on rencontre tout d'abord la vague cathodique $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ dont l'intensité croît avec la quantité d'acide (vague 1, Figure 4-(b)). Pourtant cette augmentation stagne rapidement et atteint un maximum après le passage de seulement 6 électrons. De plus l'allure de la vague ne présente pas de plateau mais conserve une allure en forme de pic. Cette première vague de réduction a ainsi été attribuée à la réduction des 6 fonctions imines des ligands glyoxime, nécessitant chacune un électron et un proton. En s'aventurant vers les potentiels plus négatifs, la seconde vague de réduction (vague 2, Figure 4-(b)) dont l'intensité sature après le passage de 12 électrons a été attribuée à l'hydrogénolyse des six liaisons N-O nécessitant chacune deux électrons et deux protons. Il est en effet connu que les ligands glyoxime peuvent réagir avec des protons en conditions réductrices pour générer des espèces réduites^{29,32}. L'étude conclut alors que la réduction des liaisons C-N et N-O conduit à une déligandation du complexe en présence d'acide. Cette déligandation engendre la formation du catalyseur hétérogène à la surface de l'électrode. En effet, les voltamogrammes présentent également une troisième vague cathodique de faible intensité attribuée à la formation d'un dépôt sur l'électrode de travail (vague « dep' », Figure 4-(c)). Une microélectrolyse effectuée au potentiel de cette vague de dépôt a pour conséquence une augmentation de l'intensité de cette vague (vague « dep' », Figure 4-(c)). La microélectrolyse permettrait ainsi de former un dépôt du catalyseur hétérogène par électrodéposition. Cette hypothèse a été confirmée par l'observation de nanoparticules de cobalt après

électrolyse sur de larges surfaces de carbone. L'activité de ces particules envers la réduction des protons a été confirmée par une étude en phase hétérogène dans une solution aqueuse à pH 7.

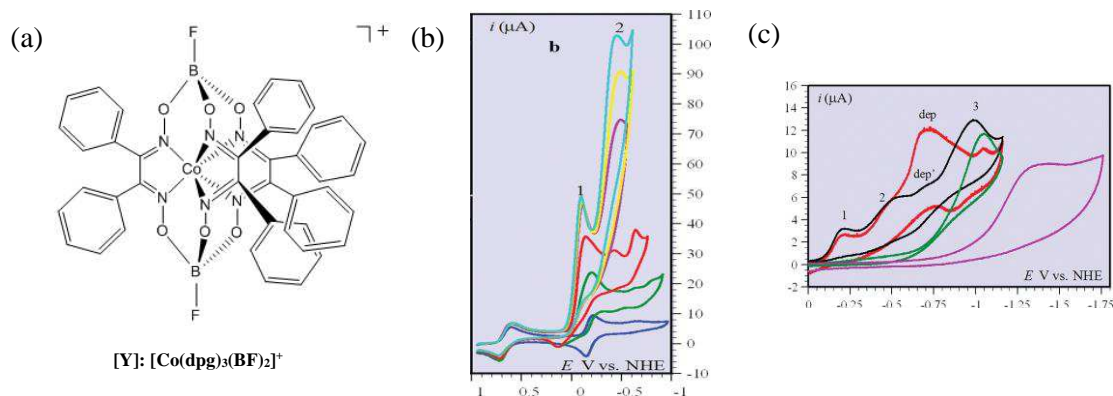
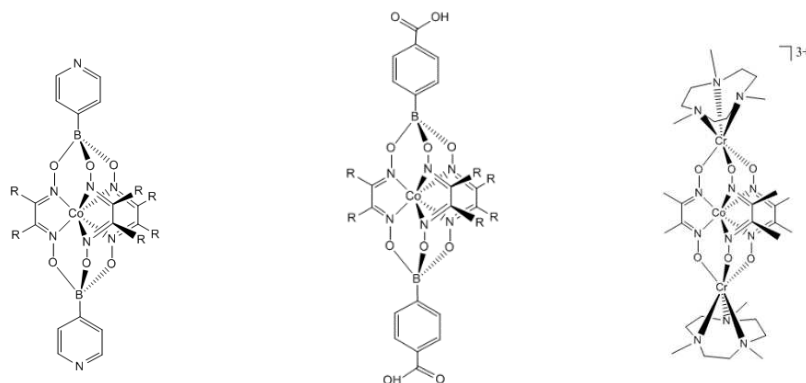


Figure 4 : (a) Structure du complexe $[Co(dpg)_3(BF)_2]^+$, (b) voltammogrammes cycliques du complexe $[Co(dpg)_3(BF)_2]^+$. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO₄. Solvant : acétonitrile, 0,6 mM. Electrode en carbone vitreux 0,035 cm². $\nu = 100$ mV/s, en présence d'équivalents croissants d'HClO₄ : 0 éq (bleu), 5 éq (vert), 10 éq (rouge), 20 éq (magenta), 30 éq (jaune), 50 éq (cyan). (c) voltammogrammes cycliques du complexe $[Co(dpg)_3(BF)_2]^+$ + 30 équivalents d'HClO₄. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO₄. Solvant : acétonitrile, 0,1 mM. Electrode en carbone vitreux 0,035 cm². $\nu = 100$ mV/s, noir : voltammogramme initial, rouge : après une microélectrolyse de 10 secondes à -0,75 V vs ENH, vert : 0,1 mM de Co(NO₃)₂ + 30 équivalents d'HClO₄, magenta : 30 équivalents d'HClO₄ seul.

Suite à ce résultat marquant, nous avons entrepris une étude comparative du comportement électrochimique des nouveaux complexes tris(glyoxime)cobalt que nous avons synthétisé en présence d'acide en milieu organique (Figure 1). Une première étude des complexes [1]-[5] permettra de mettre en évidence l'influence des différents chapeaux et des substituants des ligands glyoximes. Une seconde étude des complexes [1] et [6] vise à explorer de façon plus approfondie les phénomènes électrochimiques mis en jeu pour cette famille de complexes en présence d'acide. Les ligands glyoxime ayant un caractère fortement hydrophobe, toutes les études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées en solution organique. La source de protons utilisée est l'acide perchlorique et l'électrolyte support est le perchlorate de sodium. Toutes les études ont été réalisées sur la même électrode en carbone vitreux de surface 0,07 cm².

Etude comparative des complexes [1], [2], [3], [4] et [5].[1]: R = Ph: [Co(dpg)₃(BPyr)[3]: R = Ph: [Co(dpg)₃(BC₆H₄COOH)₂[5]: [Co(dmg)₃(CrMe₃Tacn)₂]³⁺[2]: R = Me: [Co(dmg)₃(BPyr)[4]: R = Me: [Co(dmg)₃(BC₆H₄COOH)

Nous avons choisi un même solvant, le DMF pour comparer les différents complexes. Le choix de celui-ci a été dicté par la faible solubilité de [3] et [4] dans d'autres solvants organiques tels que l'acétonitrile par exemple.

Complexes [1] et [2]

Nous présentons tout d'abord les complexes comportant un chapeau pyridine borato. La Figure 5 présente les voltammogrammes cycliques des complexes [1] et [2] en solution dans le diméthylformamide.

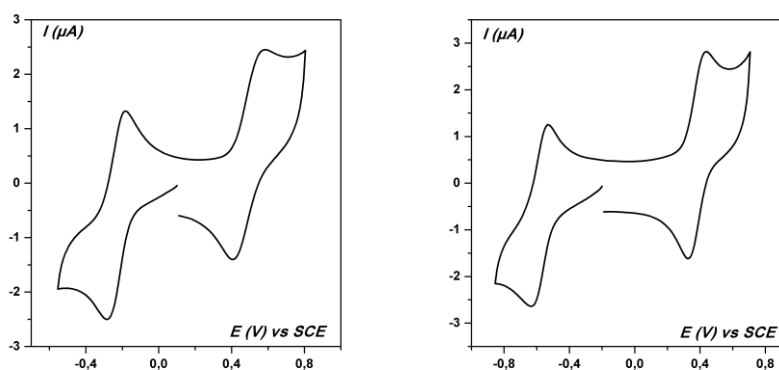


Figure 5 : Voltammogrammes cycliques des complexes [1] (gauche) et [2] (droite). Electrolyte support : 0,1 M de NaClO₄. Solvant : diméthylformamide, 0,3 mM. Electrode en carbone vitreux 0,07 cm². $\nu = 100$ mV/s.

Lors du balayage en potentiel, on observe un comportement similaire pour les deux complexes. En balayant vers les potentiels négatifs, le complexe [1] présente une première vague cathodique réversible à -0,27 V vs ECS puis une vague anodique quasi-réversible à +0,55 V vs ECS. Le complexe [2] présente également deux systèmes réversibles monoélectroniques. Les deux systèmes observés sont associées aux trois états d'oxydation du cobalt. Les valeurs des potentiels des couples redox sont reportées dans le Tableau 1.

Complexe	Co ^{III} /Co ^{II}			Co ^{II} /Co ^I		
	E _{pa} (V vs. ECS)	E _{pc} (V vs. ECS)	ΔE _p (mV)	E _{pa} (V vs. ECS)	E _{pc} (V vs. ECS)	ΔE _p (mV)
[1]	0,55	0,42	130	-0,21	-0,27	60
[2]	0,43	0,37	60	-0,56	-0,62	60

Tableau 1 : Potentiel des couples Co^{III}/Co^{II} et Co^{II}/Co^I des complexes [1] et [2] obtenus à partir des voltamogrammes de la Figure 5.

On constate que le potentiel des deux systèmes est plus positif dans le cas du complexe [1] que du complexe [2]. Ceci a pour origine le pouvoir électroattracteur des groupements phényle présents sur les ligands glyoxime. Cet effet a également été observé pour les autres complexes tris(glyoxime)cobalt décrits dans la littérature⁴. Ces résultats confirment l'influence des fonctions R des ligands oxime sur les potentiels redox du complexe étudié. On observe également que le potentiel du couple Co^{II}/Co^I (-0,62 V vs -0,27 V) est plus perturbé par les propriétés électroniques de la fonction R que celui du couple Co^{III}/Co^{II} (0,37 V vs 0,42 V). Ceci peut être une indication d'une délocalisation d'un l'électron du centre métallique vers le ligand lors de la réduction du complexe à l'état Co^I. D'après les études concernant la participation des ligands dans les mécanismes catalytiques, lorsqu'un ligand possède une activité redox, un changement de structure ou de substituant influe fortement sur le potentiel redox du complexe en question. L'activité redox du ligand couplée à celle du métal permettrait ainsi d'assurer des transferts multi-électroniques⁹. Ainsi, certains complexes connus pour leur activité catalytique envers la réduction des protons sont soupçonnés de répondre à ce type de mécanisme. Il a notamment été mis en évidence que dans le cas de complexes de cobalt et de nickel comportant un ligand accepteur bis(iminopyridine), la première étape du mécanisme électrocatalytique correspondait à la réduction du ligand³³⁻³⁵. De par leur système d'orbitales π étendu, les ligands glyoximes possèdent également des orbitales vacantes facilement accessibles en énergie et peuvent ainsi participer aux réactions de transferts d'électrons. Si les propriétés redox des complexes tris(glyoxime)cobalt sont le résultat d'une forte coopération entre les ligands et le centre métallique, le choix des ligands doit nous

permettre d'amener le potentiel redox du cobalt à un potentiel plus positif tout en conservant une bonne activité catalytique.

Etude en présence d'acide perchlorique

La Figure 6 présente les voltamogrammes cycliques des complexes [1] et [2] en solution dans le diméthylformamide sous ajouts successifs d'acide perchlorique.

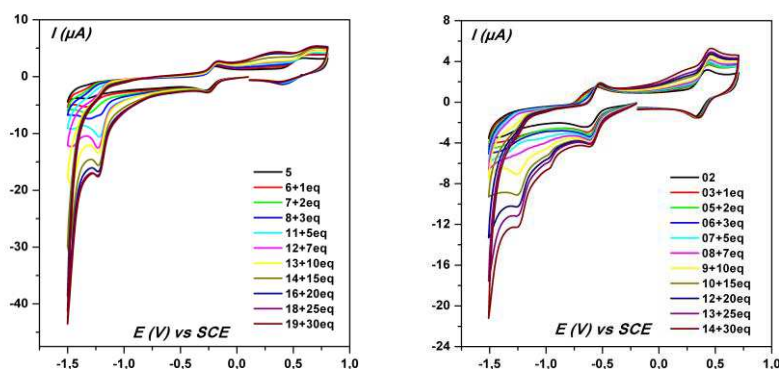


Figure 6 : Voltamogrammes cycliques des complexes [1] (gauche) et [2] (droite). Electrolyte support : 0,1 M de $NaClO_4$. Solvant : diméthylformamide, 0,3 mM. Electrode en carbone vitreux $0,07\text{ cm}^2$. $v = 100\text{ mV/s}$.

Lors de l'ajout d'acide perchlorique, on observe une évolution des voltamogrammes des complexes [1] et [2]. Dans le cas du complexe [1], contrairement au comportement décrit dans la littérature pour cette famille de complexes, on n'observe quasiment pas d'augmentation de l'intensité de la vague Co^{II}/Co^I . Une vague poussée à -1,2 V vs ECS pouvant être attribuée à la réduction directe de l'acide sur l'électrode de carbone. Par ailleurs, la vague Co^{III}/Co^{II} devient irréversible. Le complexe [2] présente quant-à lui un comportement sensiblement différent. En effet, on observe cette fois une modeste augmentation du courant de la vague cathodique Co^{II}/Co^I dont l'intensité atteint rapidement un maximum. Cette différence est sûrement la conséquence de l'effet électroattracteur du groupement phényle. Dans le cas du complexe [1], l'espèce Co^I générée à un potentiel plus positif que dans le cas du complexe [2] ne serait pas suffisamment nucléophile pour réagir avec les protons présents dans la solution. On observe également sur le voltamogramme du complexe [2] l'apparition de nouvelles vagues difficilement caractérisables au-delà de la vague Co^{II}/Co^I . Ces changements indiquent cependant que le complexe subit d'importantes modifications électrochimiques.

Complexes [3] et [4]

Nous avons ensuite comparé les complexes comportant un chapeau acide para-benzoïque borato. La Figure 7 présente les voltamogrammes cycliques des complexes [3] et [4] en solution dans le diméthylformamide.

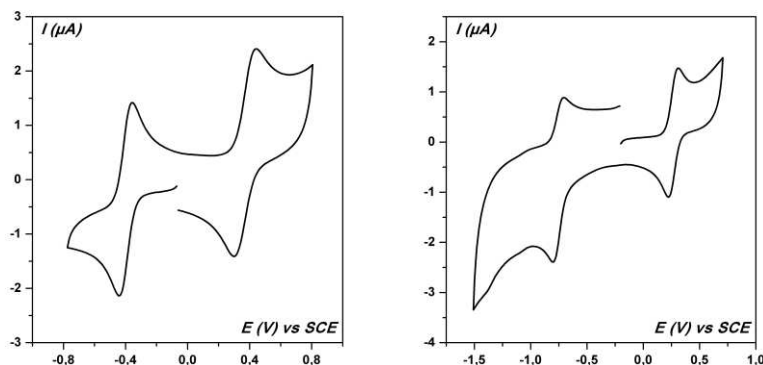


Figure 7 : Voltamogrammes cycliques des complexes [3] (gauche) et [4] (droite). Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : diméthylformamide, 0,3 mM. Electrode en carbone vitreux $0,07 \text{ cm}^2$. $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

Comme dans le cas des complexes [1] et [2], les voltamogrammes des complexes [3] et [4] présentent deux processus réversibles mettant chacun en jeu un électron. Les valeurs des potentiels des couples redox sont reportées dans le Tableau 2.

Complexe	$\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$			$\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$		
	E_{pa} (V vs. ECS)	E_{pc} (V vs. ECS)	ΔE_{p} (mV)	E_{pa} (V vs. ECS)	E_{pc} (V vs. ECS)	ΔE_{p} (mV)
[3]	0,41	0,29	120	-0,38	-0,43	60
[4]	0,28	0,22	60	-0,73	-0,78	60

Tableau 2 : Potentiel des couples $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ des complexes [3] et [4] obtenus à partir des voltamogrammes de la Figure 7.

On constate que le potentiel des couples $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ est plus positif dans le cas du complexe [3] que du complexe [4]. Cette tendance a déjà été observée pour les complexes [1] et [2] et est attribué à l'effet électroattracteur des groupements phényle. Si l'on compare à présent les potentiels

redox des complexes [1] et [2] respectivement [3] et [4] entre eux, on observe également une différence des valeurs de potentiels redox. On peut donc attribuer cette différence à la nature du groupement présent sur la fonction borate. Lorsque la pyridine est remplacée par le groupement acide para-benzoïque, les valeurs des potentiels redox sont déplacées vers les potentiels plus négatifs. Ceci traduit un effet mésomère attracteur plus important dans le cas de la pyridine que du groupement acide para-benzoïque.

Etude en présence d'acide perchlorique

La Figure 8 présente les voltamogrammes cycliques des complexes [3] et [4] en solution dans le diméthylformamide sous ajouts successifs d'acide perchlorique.

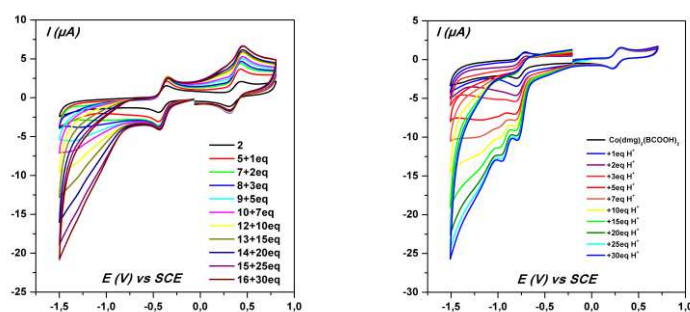


Figure 8 : Voltamogrammes cycliques des complexes [3] (gauche) et [4] (droite). Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : diméthylformamide, 0,3 mM. Electrode en carbone vitreux 0,07 cm^2 . $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

Lors de l'ajout d'acide perchlorique, on observe une modification des voltamogrammes des complexes [3] et [4]. Cette dernière apparaît plus marquée que celle observée pour les complexes [1] et [2].

Dans le cas du complexe [3], on observe une augmentation relativement faible de l'intensité de la vague cathodique $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ (elle double en présence de 30 équivalents d'acide en passant de $-2,25 \mu\text{A}$ à $-4,5 \mu\text{A}$). On constate également que l'intensité de la vague anodique $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ augmente. Si l'on s'intéresse à présent au complexe [4], on observe une augmentation plus importante de l'intensité de la vague cathodique $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ qui passe de $-2,5 \mu\text{A}$ à $11 \mu\text{A}$ soit une intensité multipliée par 4. Cette augmentation est associée à une perte totale de réversibilité. Nous observons une évolution significative du courant de réduction qui atteint cependant un maximum et stagne. Ce phénomène observé auparavant pour les complexes [1] et [2] peut s'expliquer par le fait que l'espèce Co^{I} du complexe [4] est générée à un potentiel plus négatif que celle du complexe [3]. Son pouvoir nucléophile étant plus élevé, elle serait alors plus apte à réagir avec les protons. Sur le voltamogramme

du complexe [4], on constate également la formation d'une nouvelle vague à -0,9 V vs ECS. Ces modifications des voltamogrammes en présence d'acide mettent en évidence des transformations électrochimiques des complexes [3] et [4].

Après avoir étudié l'influence du groupement porté par la fonction borate sur les propriétés redox des complexes, nous avons souhaité évaluer celle d'un chapeau comportant un acide de Lewis métallique avec le chapeau (Me₃Tacn)Cr.

Complexe [5]

La Figure 9 présente le voltamogramme cyclique du complexe [5] en solution dans le diméthylformamide.

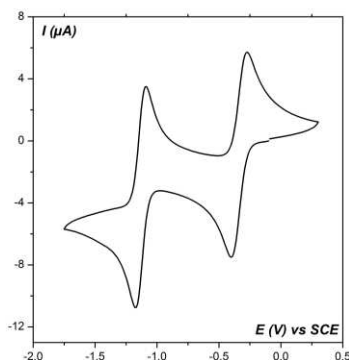


Figure 9 : Voltamogramme cyclique du complexe [5]. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO₄. Solvant : diméthylformamide, 0,3 mM. Electrode en carbone vitreux 0,07 cm². $\nu = 100$ mV/s.

Comme pour les complexes [1], [2], [3] et [4], lors du balayage en potentiel, on observe deux systèmes monoélectroniques quasi-réversibles. Les valeurs des potentiels des couples redox du complexe [5] sont reportées dans le Tableau 3 et comparées aux valeurs des potentiels des complexes [1], [2], [3] et [4].

Complexe	Co ^{III} /Co ^{II}			Co ^{II} /Co ^I		
	E _{pa} (V vs. ECS)	E _{pc} (V vs. ECS)	ΔE _p (mV)	E _{pa} (V vs. ECS)	E _{pc} (V vs. ECS)	ΔE _p (mV)
[1]	0,50	0,42	130	-0,25	-0,30	60
[2]	0,45	0,39	60	-0,50	-0,60	60
[3]	0,42	0,30	120	-0,35	-0,45	60
[4]	0,35	0,25	60	-0,70	-0,76	60
[5]	-0,27	-0,42	150	-1,17	-1,21	60

Tableau 3 : Potentiel des couples Co^{III}/Co^{II} et Co^{II}/Co^I des complexes [1], [2], [3], [4] et [5] obtenus à partir des voltammogrammes des figures 5, 7 et 9.

Les valeurs des potentiels redox reportées dans le tableau 3 montrent une influence notable lorsque les briques tris(glyoxime)cobalt sont connectées par un atome de chrome à la place d'un atome de bore. Les valeurs des potentiels des deux systèmes sont largement déplacées vers les potentiels négatifs. Ceci rend en partie compte de l'important effet électroattracteur exercé par le groupement borate comparé à celui du Cr(Tacn).

Etude en présence d'acide perchlorique

La Figure 10 présente le voltammogramme cyclique du complexe [5] en solution dans le diméthylformamide sous ajouts successifs d'acide perchlorique.

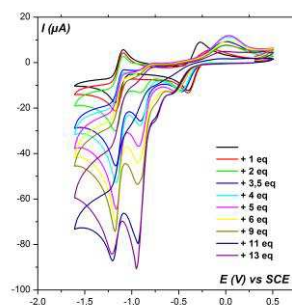


Figure 10 : Voltammogramme cyclique du complexe [5]. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : diméthylformamide, 0,3 mM. Electrode en carbone vitreux $0,07 \text{ cm}^2$. $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

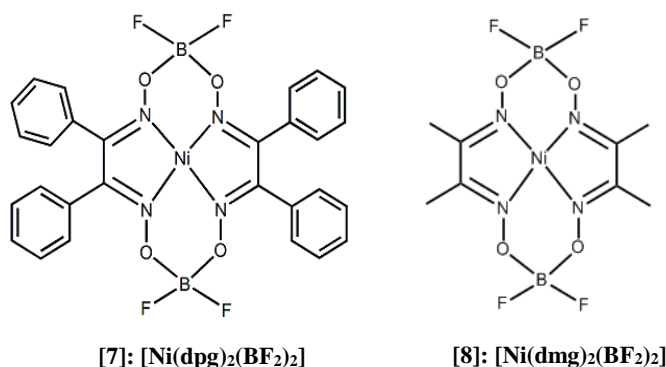
Lors de l'ajout d'acide perchlorique, on observe une évolution du voltammogramme du complexe [5]. Tout d'abord, on observe une forte augmentation de l'intensité de la vague cathodique $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ dont l'intensité passe de $-18 \mu\text{A}$ à $-88 \mu\text{A}$ pour seulement 13 équivalents d'acide ajoutés, sans atteindre de maximum. Pour rappel, dans le cas des complexes [1], [2], [3], [4], cette vague saturait rapidement. Par ailleurs, une nouvelle vague pousse juste avant la vague $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$, à un potentiel un peu plus positif. Cette vague croît également avec l'ajout d'acide sans atteindre de maximum. On observe donc un comportement sensiblement différent entre le complexe [5] et les complexes [1] [2] [3] et [4]. Le rôle du ligand $(\text{dmg}_3)[\text{Cr}(\text{Me}_3\text{Tacn})]$, s'il en est un, est probablement différent de celui des ligands $(\text{drg})_3(\text{BZ})_2$ dans le mécanisme de réduction du complexe [5] en milieu acide.

De façon générale, pour les 5 complexes étudiés, nous observons en présence d'acide perchlorique une augmentation de l'intensité du courant cathodique de la vague $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. Ce comportement généralement attribué à une activité électro-catalytique envers la réduction des protons correspondait plutôt à la réduction des ligands du complexe. Nous constatons effectivement que l'intensité de cette vague stagne rapidement pour atteindre un maximum. Dans le cas des complexes [1], [2], [3] et [4], l'influence des substituants de la fonction borate et des fragments glyoximes (R) a été mise en évidence. Le complexe [1] comportant les groupements électroattracteurs phényle en position R et pyridine sur le chapeau borate semblait présenter la meilleure combinaison en permettant de générer une espèce réduite active à faible potentiel. L'activité de cette dernière s'est cependant révélée modeste ce qui montre qu'il faut trouver un bon équilibre entre le potentiel auquel est générée l'espèce réduite et le pouvoir réducteur qu'elle acquiert. Cependant, cette stratégie de synthèse permet bien de moduler les propriétés électrochimiques du cobalt et d'autres ions métalliques pourraient être envisagés. À titre d'exemple, des complexes trinuécléaire comportant de l'aluminium en position apicale et des atomes de fer ou de palladium comme ion métallique central ont été synthétisés

récemment³⁶. Il est à noter que la nature des ligands coordonnant le métal de la brique métallique secondaire ont aussi une influence importante. On peut alors imaginer qu'en remplaçant le ligand Tacn par une sphère plus électroattractive, l'effet aurait été plus favorable à la génération d'espèces réduites à faible potentiel. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes focalisés sur les complexes [1]-[4].

2.3.1.2 Complexes bis(glyoxime)nickel.

Mais auparavant, après avoir généralisé cette observation à différents complexes clathrochélates de cobalt, nous avons voulu vérifier si d'autres métaux étaient susceptibles de subir le même sort. Nous avons ainsi choisi d'étudier le comportement électrochimique de deux complexes bis(glyoxime)nickel. Les complexes [7] et [8] ont été étudiés en solution dans le diméthylformamide. La source de protons utilisée est l'acide perchlorique et l'électrolyte support est le perchlorate de sodium. Toutes les études ont été réalisées sur la même électrode en carbone vitreux de surface 0,07 cm².



La Figure 11 présente les voltammogrammes cycliques des complexes [7] et [8] en solution dans le diméthylformamide.

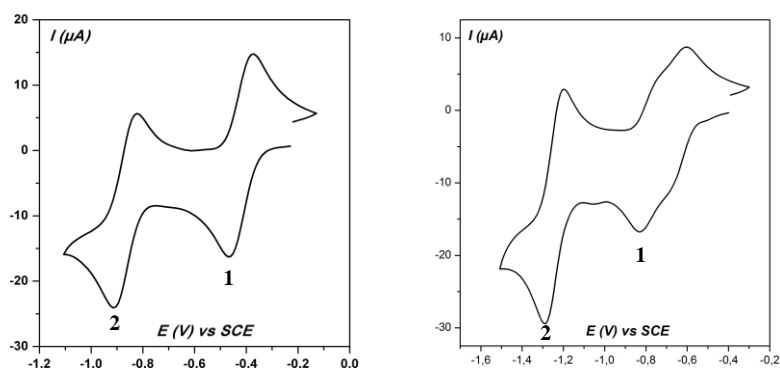


Figure 11 : Voltamogrammes cycliques des complexes [7] (gauche) et [8] (droite). Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : diméthylformamide, 2 mM. Electrode en carbone vitreux $0,07 \text{ cm}^2$. $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

Lors du balayage en réduction, le complexe [7] présente deux vagues cathodiques réversibles correspondant à deux processus de réduction à un électron successifs ($\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ et $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$). Le comportement du complexe [8] est similaire, à la différence que la première vague cathodique quasi-réversible est dédoublée et de plus faible intensité. Les valeurs des potentiels des couples redox sont reportées dans le Tableau 4.

Complexe	$\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$			$\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$		
	E_{pa} (V vs. ECS)	E_{pc} (V vs. ECS)	ΔE_{p} (mV)	E_{pa} (V vs. ECS)	E_{pc} (V vs. ECS)	ΔE_{p} (mV)
[7]	-0,37	-0,46	90	-0,82	-0,90	80
[8]	-0,60	-0,83	230	-1,20	-1,29	90

Tableau 4 : Potentiel des couples $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ et $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$ des complexes [7] et [8] obtenus à partir des voltamogrammes de la Figure 11.

Les valeurs des potentiels montrent que le groupement présent sur les ligands glyoxime influe sur la valeur des potentiels redox. De la même manière que pour les complexes de cobalt, les valeurs se situent à des potentiels moins négatifs lorsque le groupement R est un phényle au lieu d'un méthyle. L'étude mécanistique de la réduction des complexes [7] et [8] a fait l'objet de précédentes publications^{3,37}. L'étude par spectroscopie UV-visible réalisée par Pantani *et col.* au laboratoire avec le complexe [7] montre notamment que la première réduction électronique conduit à une espèce $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^\bullet$ contenant

un électron excédentaire sur le ligand et non une espèce $\text{Ni}^{\text{I}}\text{L}$ comme il a été observé dans le cas d'autres espèces contenant des ligands « innocents »³⁸⁻⁴⁰. La même étude réalisée après la seconde vague de réduction monoélectronique suggère que la seconde espèce réduite n'est pas purement un complexe de Ni^0L mais une espèce $\text{Ni}^{\text{I}}\text{L}^\bullet$ radicalaire ou une espèce $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^{\bullet\bullet}$ bi-radicalaire. Tous ces résultats ont été étayés par des mesures RPE. Nous avons poursuivi cette étude en examinant le comportement du complexe [8]. Le voltamogramme du complexe [8] obtenu dans l'acétonitrile présenté sur la Figure 12 permet une meilleure observation du dédoublement de la vague 1 comparé au DMF. Une électrolyse a été effectuée après le premier dédoublement de la vague 1, à $-0,85\text{ V}$ vs ECS puis un spectre RPE de la solution a été enregistré après électrolyse. Le spectre RPE obtenu est présenté sur la Figure 12.

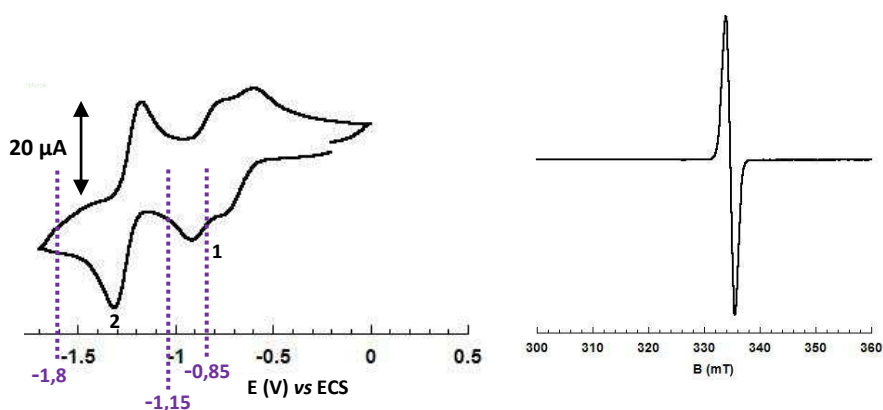


Figure 12 : Voltamogramme cyclique du complexe [8] Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : acétonitrile, 2 mM. Electrode en carbone vitreux $0,07\text{ cm}^2$. $\nu = 100\text{ mV/s}$ (gauche). Spectre RPE en mode de détection perpendiculaire ($T=100\text{ K}$ et $\nu=9.4\text{ GHz}$) du complexe [8] après électrolyse à -0.85 V/SCE (droite).

Le spectre présente une raie de forte intensité centrée autour de $g = 2$. Ce signal est caractéristique d'une espèce radicalaire. Comme pour le complexe [7], la première réduction mono-électronique conduit donc à la formation d'une espèce $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^\bullet$. Le spectre RPE obtenu après électrolyse à $-1,15\text{ V}$, après le deuxième dédoublement de la vague 1 est quant à lui silencieux. La littérature fait état de l'existence du complexe [8] sous forme dimérique tant à l'état solide qu'en solution^{41,42}. Dans la structure de ce dimère, les plans définis par les quatre atomes d'azote complexant le nickel pour chaque entité monomérique se disposent parallèlement et en vis-à-vis (Figure 13).

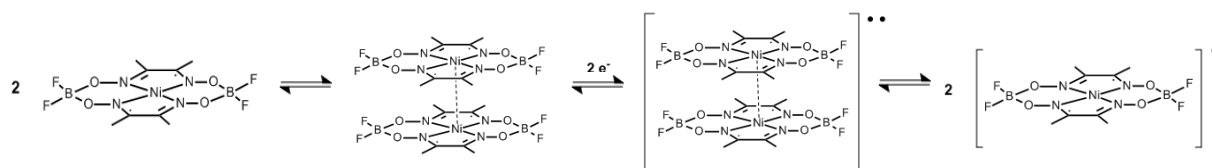


Figure 13 : représentation schématique du processus de réduction du dimère du complexe [8].

L'existence du complexe sous forme de dimère peut expliquer le dédoublement observé en voltammétrie cyclique et les résultats obtenus par RPE. En effet, en supposant que les deux centres métalliques sont couplés, ils seront réduits de façon successive à des potentiels très légèrement différents, la réduction du premier monomère ($L \cdot Ni^{II} - Ni^{II} L$) rendant celle du second légèrement plus difficile. L'obtention d'une espèce $L \cdot Ni^{II} - Ni^{II} L \cdot$ à l'issue de la vague 1 est par ailleurs compatible avec la mesure d'un spectre RPE silencieux en mode perpendiculaire. Enfin, l'observation d'une vague 2 non dédoublée et réversible est peut être expliquée par le fait que dans cet état réduit, il existe une répulsion coulombienne entre les deux motifs « Ni^I », ce qui induit une élongation de la distance entre les deux centres. Ainsi ceux-ci deviennent électrochimiquement équivalents : on observe alors pour cette seconde réduction une seule vague à deux électrons pour deux nickels. Le spectre RPE obtenu lors de cette réduction est silencieux. Nous pouvons donc supposer la formation de deux espèces $Ni^{II} L^{\bullet\bullet}$ et $Ni^I L \cdot$.

Etude en présence d'acide perchlorique

La Figure 14 présente les voltamogrammes cycliques des complexes [7] et [8] en solution dans le diméthylformamide sous ajouts successifs d'acide perchlorique.

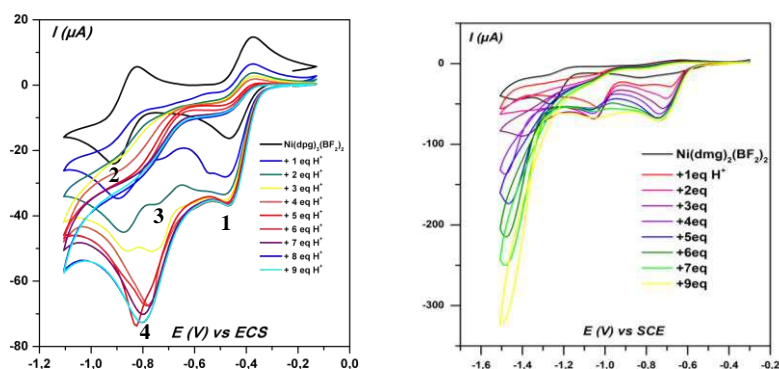


Figure 14 : Voltammogrammes cycliques des complexes [7] (gauche) et [8] (droite). Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : diméthylformamide, 2 mM. Electrode en carbone vitreux $0,07 \text{ cm}^2$. $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

Bien que le comportement observé présente des similitudes avec celui des complexes de cobalt précédemment étudiés, la réponse électrochimique enregistrée avec les complexes de nickel se différencie par certains points. Lors de l'ajout croissant d'acide perchlorique sur le complexe [7], on observe une augmentation du courant cathodique. Mais si cette augmentation est visible à partir de la deuxième vague de réduction pour les complexes de cobalt, cette augmentation a lieu dès la vague 1 pour ces complexes de nickel. Il est envisageable que cette augmentation d'intensité soit due à une réduction des ligands glyoxime permettant d'activer le catalyseur^{29,32}. Dès l'ajout du premier équivalent d'acide, l'intensité de la vague 1 double en passant de $-16 \mu\text{A}$ à $-29 \mu\text{A}$ tandis que celle de la vague 2 augmente aussi considérablement en passant de $-23 \mu\text{A}$ à $-35 \mu\text{A}$. Lors de l'ajout du second équivalent, la vague 1 atteint déjà son intensité maximale autour de $-35 \mu\text{A}$ tandis que la vague 2 atteint une valeur de $-45 \mu\text{A}$. On constate également sur ce voltammogramme l'apparition d'une nouvelle vague à $-0,7 \text{ V vs ECS}$ notée 3 sur le voltammogramme de la Figure 14. Enfin, à partir de l'ajout du troisième équivalent d'acide et jusqu'au neuvième, la vague 1 ayant atteint son maximum et une vague intense à $-0,8 \text{ V vs ECS}$ notée vague 4 pousse au dépend des vagues 2 et 3. Il semble qu'une première réaction électrochimique se produit au potentiel de la vague 1 puis, lorsque le pH devient plus élevé, une autre réaction a lieu au potentiel de la vague 4.

Le comportement du complexe [8] quant à lui est sensiblement différent. La vague 1 pousse également jusqu'à atteindre un maximum pour une intensité de $-73 \mu\text{A}$. L'intensité a donc triplée par rapport à sa valeur à pH neutre. La vague 2 quant à elle tend à disparaître dès le premier ajout d'acide au profit d'une nouvelle vague à $-1,15 \text{ V vs ECS}$ notée vague 3 sur le voltammogramme de la

Figure 12. Au-delà de cette première vague, le voltamogramme présente certaines altérations mais on ne retrouve pas la vague intense à $-0,8\text{ V vs ECS}$ observée pour le complexe [7]. Ces résultats amènent à penser que les deux réactions électrochimiques ayant lieu à deux potentiels différents, celui des vagues 1 et 4 pour le complexe [7] se produisent tous les deux au potentiel de la vague 1 dans le cas du complexe [8]. Des études théoriques visant à proposer un mécanisme expliquant ces voltamogrammes sont actuellement en cours.

Globalement, les comportements observés présentent des similitudes avec ceux des complexes de cobalt [1], [2], [3] et [4]. Cependant, la première espèce réduite générée avec le complexe de nickel phénylé semble suffisamment nucléophile pour réagir avec les protons en solution. En effet, on observe une augmentation de la première vague cathodique même lorsque l'espèce réduite est générée à un potentiel relativement peu négatif ($-0,46\text{ V vs ECS}$). Ces résultats laissent envisager que ces complexes de nickel permettent de générer des espèces à haut pouvoir réducteur à de faibles potentiels comparés à leurs analogues de cobalt.

2.3.2 *Etude de la modification des complexes moléculaires en présence d'acide.*

L'étude comparative présentée dans les paragraphes précédents a permis de caractériser les propriétés redox de différents complexes tris(glyoxime)cobalt. Sous ajout d'acide, une modification des voltamogrammes a été observée, ce que nous avons attribué à une transformation chimique du catalyseur. Comme nous l'avons évoqué précédemment, Savéant *et col.* ont montré que lorsque le complexe analogue $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]^+$ ([Y]) était placé dans l'acétonitrile en présence d'acide perchlorique et sous potentiel réducteur, celui-ci conduisait à la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode de travail en carbone vitreux. Nous avons voulu vérifier si ce phénomène était généralisable à d'autres complexes tris(glyoxime)cobalt ne comportant pas de fluor sur les chapeaux borate. L'acide perchlorique étant plus dissocié dans l'ACN que dans le DMF, nous avons choisi ce solvant pour la suite de notre étude. Les complexes [3] et [4] étant peu solubles dans l'ACN, nous avons choisi d'étudier le complexe [1] présentant la meilleure combinaison de substituants électroattracteurs et le complexe analogue [6] présentant un phényle au lieu d'une pyridine sur la fonction borate (Figure 15).

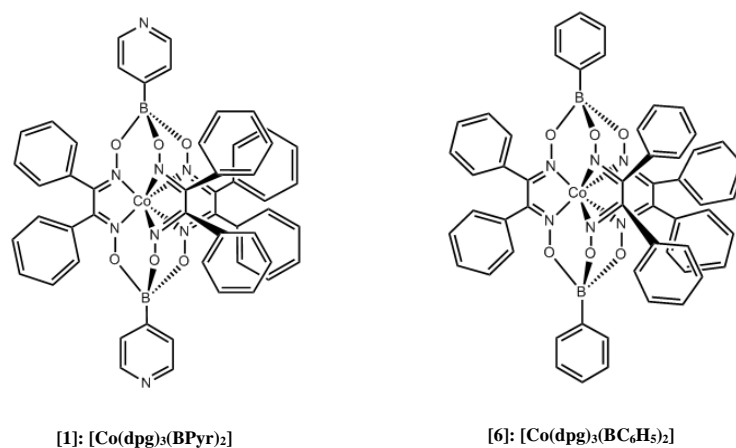


Figure 15 : Structures des complexes [1] et [6].

La Figure 16 présente les voltamogrammes cycliques des complexes [1] et [6] en solution dans l'acétonitrile.

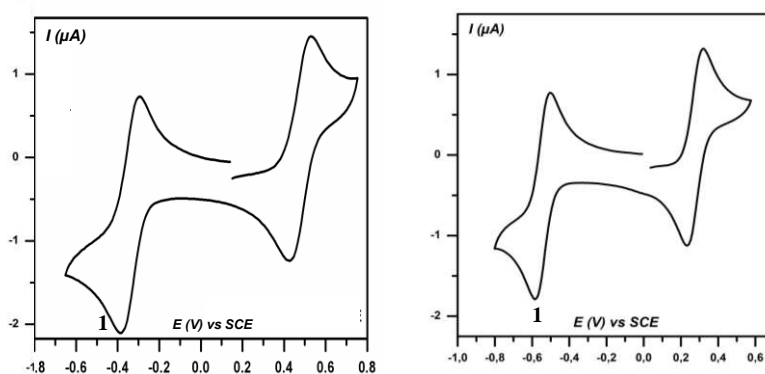


Figure 16 : Voltamogrammes cycliques des complexes [1] (gauche) et [6] (droite). Electrolyte support : 0,1 M de NaClO₄. Solvant : acétonitrile, 0,1 mM. Electrode en carbone vitreux 0,07 cm². $\nu = 100$ mV/s.

Lors du balayage en potentiel, on observe deux systèmes quasi-réversibles pour chacun des complexes. Les valeurs des potentiels redox des complexes [1] et [6] sont reportées dans le Tableau 5 et comparées à celle du complexe [Y].

Complexe	$\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$			$\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$		
	E_{pa} (V vs. ECS)	E_{pc} (V vs. ECS)	ΔE_{p} (mV)	E_{pa} (V vs. ECS)	E_{pc} (V vs. ECS)	ΔE_{p} (mV)
[1]	0,45	0,25	200	-0,45	-0,50	60
[6]	0,30	0,25	60	-0,50	-0,55	60
[Y]	0,50	0,45	60	-0,36	-0,38	60

Tableau 5 : Potentiel des couples $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ des complexes [1], [6] et [Y] obtenus à partir des voltamogrammes de la Figure 16.

On constate tout d'abord que les valeurs de potentiels des complexes [1] et [6] sont très proches. Celles du complexe [1] sont tout de même sensiblement plus positives, traduisant à nouveau un effet mésomère attracteur plus important dans le cas de la pyridine que du groupement phényle. Ces valeurs sont toutefois logiquement plus négatives que celle du complexe [Y] possédant un atome de fluor à haut pouvoir électroattracteur.

Etude en présence d'acide perchlorique

La Figure 17 présente les voltamogrammes cycliques des complexes [1] et [6] en solution dans l'acétonitrile sous ajouts croissants d'acide perchlorique.

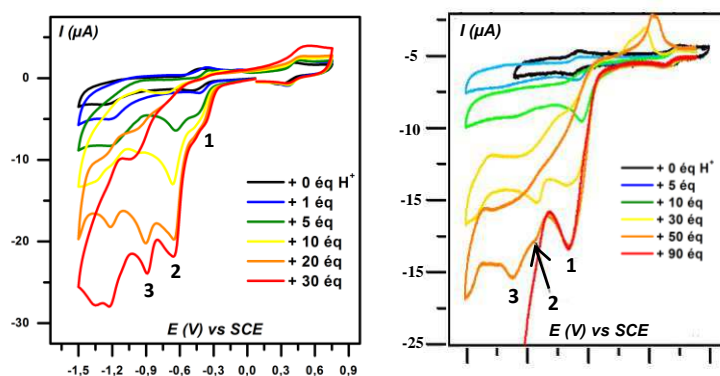


Figure 17 : Voltamogrammes cycliques des complexes [1] (gauche) et [6] (droite). Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : acétonitrile, 0,1 mM. Electrode en carbone vitreux $0,07 \text{ cm}^2$. $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

Lors des ajouts successifs d'acide, en balayant vers les potentiels négatifs, on observe un comportement similaire des deux complexes avec l'apparition de 3 vagues irréversibles successives

notées 1, 2 et 3. La première vague cathodique 1 correspondant à la réduction $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ croît sous l'ajout d'acide puis stagne lorsqu'elle a atteint son maximum après l'ajout de 30 équivalents d'acide pour le complexe [1] et 90 équivalents pour le complexe [6]. Ces observations suggèrent un phénomène de déligandation des complexes comme proposé pour le complexe [Y] (voir p10).

Au-delà de la vague 1, pour des valeurs de potentiel plus négatives, on observe une modification drastique de l'allure des voltamogrammes. Deux vagues cathodiques irréversibles notée « 2 » et « 3 » sur les voltamogrammes de la Figure 17 apparaissent. Notons que l'intensité de ces vagues ne cesse d'augmenter pour chacun des complexes.

On constate également que l'évolution du complexe [1] est différente de celle observée lorsque ce dernier est en solution dans le diméthylformamide. Tout d'abord, la vague 1 croît de façon plus importante. Ceci peut s'expliquer par le déplacement des potentiels redox vers les potentiels plus négatifs lorsque l'on travaille dans l'acétonitrile comparé au diméthylformamide, l'espèce Co^{I} formée est donc plus réductrice dans l'acétonitrile que dans le DMF. Par ailleurs, l'acide perchlorique est un acide plutôt fort dans l'acétonitrile ($\text{pK}_a = 2$) tandis qu'il est faiblement dissocié dans le diméthylformamide. Ceci peut-être à l'origine de la différence de comportements observée dans les deux solvants. Bien que nous ne soyons pas en mesure d'élucider complètement le mécanisme relatif à l'apparition de ces vagues, ces dernières mettent en évidence l'altération du complexe en présence d'acide.

Afin de vérifier si ces vagues sont effectivement en lien avec un phénomène de déligandation, nous avons estimé le nombre d'électrons correspondant à l'intensité maximum du courant atteinte par la vague 1 du complexe [6]. Nous avons pour cela mesuré la variation de l'intensité de la vague 1 ($i_p/i_p^0 - 1$) en fonction de la concentration en acide (Figure 18).

La courbe ($i_p/i_p^0 - 1$) atteint un maximum de 18 électrons à partir de 90 équivalents d' HClO_4 .

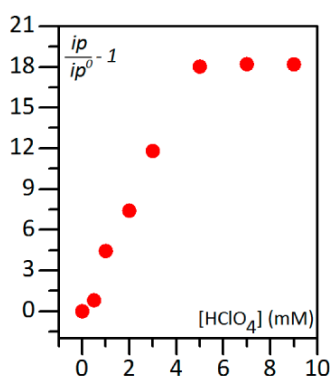


Figure 18 : Intensité du courant du pic de la vague 1 normalisée par rapport au courant de pic du complexe [6] en fonction de la concentration d'acide.

La courbe obtenue montre que la vague 1 sature après le passage de 18 électrons ce qui serait en accord avec un mécanisme impliquant la réduction à un électron et un proton des six fonctions imines du ligand associée à l'hydrogénolyse à deux électrons et deux protons des 6 liaisons N-O du ligand.

De la même façon, nous avons calculé le nombre d'électrons associé à la vague 1 du complexe [1] dont la valeur tend vers six. Cela montre que le comportement du complexe [1] est proche de celui du complexe [Y] plutôt que du complexe [6].

Si dans le cas du complexe [Y], la réduction des 6 fonctions imines et l'hydrogénolyse des 6 liaisons N-O se produisent à différents potentiels, il semble qu'ils aient lieu simultanément au potentiel de la vague 1 dans le cas du complexe [6] (Schéma 3).

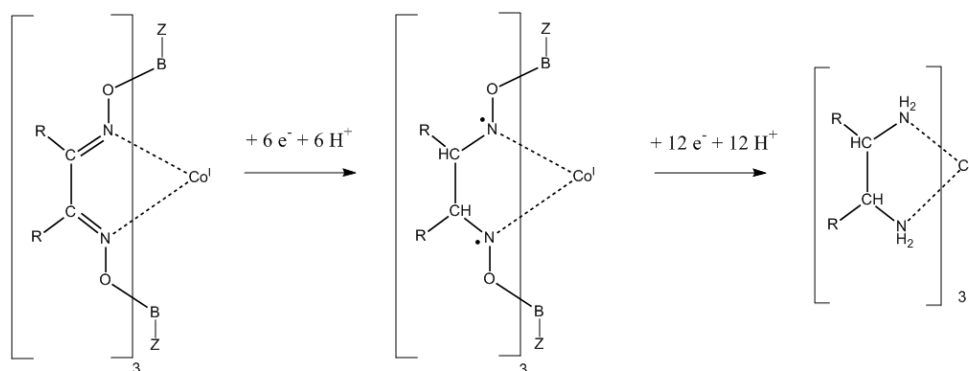


Schéma 3 : Mécanisme de transfert d'électrons couplé à un transfert de protons proposé pour la réduction des 6 fonctions imines et l'hydrogénolyse des 6 liaisons N-O du ligand.

Cette hydrogénolyse entraînant la déligandation du métal, nous avons alors supposé qu'elle pouvait entraîner la formation de particules à la surface de l'électrode à un potentiel suffisamment négatif. Une microélectrolyse au potentiel de la vague « 2 » du complexe [6] a été effectuée pendant dix secondes à -0,94 V vs SCE. Un voltamogramme a ensuite été réalisé après la microélectrolyse pour contrôler les changements. La Figure 19-(a) présente les voltamogrammes du complexe [6] en présence de 90 équivalents d'acide perchlorique avant et après microélectrolyse.

De la même façon, une microélectrolyse de quelques centaines de secondes a été effectuée après la vague 3 du complexe [1] à -0,75 V (vs SCE) puis nous avons enregistré un nouveau voltamogramme afin d'observer les changements induits. La Figure 19-(b) présente les voltamogrammes du complexe [1] en présence de 30 équivalents d'acide perchlorique avant et après microélectrolyse.

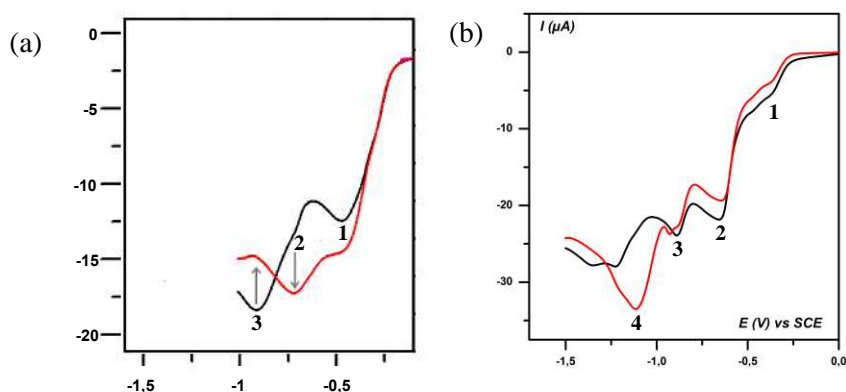


Figure 19 : (a) Voltamogramme cyclique de 0,1 mM de complexe [6] en présence de 90 équivalents d' HClO_4 avant (noir) et après (rouge) microélectrolyse. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : acétonitrile. Electrode en carbone vitreux $0,07 \text{ cm}^2$. $v = 100 \text{ mV/s}$; microélectrolyse de 10 secondes à $-0,94 \text{ V vs SCE}$. (b) Voltamogrammes cycliques du complexe [1] en présence de 30 équivalents d' HClO_4 avant (noir) et après (rouge) microélectrolyse. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : acétonitrile, 0,1 mM. Electrode en carbone vitreux $0,07 \text{ cm}^2$. $v = 100 \text{ mV/s}$; microélectrolyse de 500 secondes à $-0,75 \text{ V vs SCE}$.

Dans le cas du complexe [6], nous observons effectivement une augmentation du courant de la vague 2 après microélectrolyse au dépend de l'intensité de la vague 3 qui disparaît.

Dans le cas du complexe [1], on observe également une modification de l'électrode après l'électrolyse traduite par l'apparition d'une vague intense à $-1,1 \text{ V vs ECS}$. Notons qu'après une phase de polissage de l'électrode, le voltamogramme cyclique initial est restauré. Nous concluons de cette étude que l'apparition de ces vagues après microélectrolyse a pour origine une altération chimique des ligands de la sphère de coordination de l'ion cobalt, engendrant ainsi un dépôt à la surface de l'électrode. Cette nouvelle hypothèse sera vérifiée et présenté dans le chapitre 3.

Cette étude approfondie des complexes [1] et [6] a ainsi permis d'observer différentes évolutions des voltamogrammes en présence d'acide selon la nature du complexe. La caractérisation des modifications électrochimiques et des dépôts ayant lieu à l'électrode est très délicate et dépend très sensiblement des conditions expérimentales. Pour conclure, ces résultats ne nous permettent pas d'identifier une activité catalytique d'origine moléculaire. Les complexes [1] et [6] se présentent plutôt comme des pré-catalyseurs. En effet, ces complexes ne sont pas stables à potentiel réducteur en présence d'acide et évoluent probablement vers une espèce active dans laquelle la sphère de coordination a été altérée. Il semble que cette espèce se dépose à la surface de l'électrode. L'étude de la nature de ce dépôt et son activité fera l'objet du chapitre 3.

2.4 Conclusion.

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que dans les conditions d'études, les complexes que nous avons étudiés ne peuvent pas être considérés comme des catalyseurs moléculaires. Les modifications électrochimiques subies par les composés en présence d'acide sont la preuve de leur altération. Nous pouvons conclure de ces résultats que tous ces complexes subissent des réactions électrochimiques en présence d'acide dont très probablement des transferts d'électrons couplés à des transferts de protons sur les ligands glyoximes. Nous ne pouvons cependant pas écarter la possibilité d'une contribution moléculaire dans le rôle de ces complexes en catalyse. Ainsi, l'étude des propriétés catalytiques proprement moléculaires de ces complexes nécessitera de passer par leur hétérogénéisation et l'étude de leur stabilité lorsqu'ils sont immobilisés sur un matériau d'électrode. L'hétérogénéisation est également un prérequis à leur exploitation dans des dispositifs industriels. Si aucune activité catalytique d'origine moléculaire n'a été identifiée avec les complexes étudiés dans ce chapitre, plusieurs études décrivent des mesures de dégagement de dihydrogène lors de l'électrolyse de complexes tris(glyoxime)cobalt^{4,43}. Nous envisageons donc que les réactions électrochimiques observées conduisent à une espèce catalytique active en réduction des protons. Ces complexes se comportent-ils comme des précurseurs de catalyseurs hétérogènes ? Nous allons tenter de répondre à cette question dans le chapitre suivant.

Références

- (1) E. Anxolabéhère-Mallart, C. C., Maxime Fournier, Sophie Nowak, Marc Robert, Jean-Michel Savéant *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6104.
- (2) Voloshin, Y. Z.; Dolganov, A. V.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7737.
- (3) Pantani, O.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A.; Millet, P. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 54.
- (4) Pantani, O.; Naskar, S.; Guillot, R.; Millet, P.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9948.
- (5) Baffert, C.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1817.
- (6) Hu, X. *JACS* **2007**, *129*, 8988.
- (7) Xile Hu, B. M. C., Bruce S. Brunshwig, Nathan S. Lewis and Jonas C. Peters *Chem Comm* **2005**, 4723.
- (8) Dempsey, J. L.; Brunshwig, B. S.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1995.
- (9) Luca, O. R.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440.
- (10) Grützmacher, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814.
- (11) Chirik, P. J.; Wieghardt, K. *Science* **2010**, *327*, 794.
- (12) Dinh Nguyen, M. T.; Charlot, M.-F.; Aukauloo, A. *J. Phys. Chem.* **2011**, *115*, 911.
- (13) Anxolabéhère-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Nowak, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6104.
- (14) Helm, M. L.; Stewart, M. P.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *Science* **2011**, *333*, 863.
- (15) Kilgore, U. J.; Roberts, J. A. S.; Pool, D. H.; Appel, A. M.; Stewart, M. P.; DuBois, M. R.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Bullock, R. M.; DuBois, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5861.
- (16) Kilgore, U. J.; Stewart, M. P.; Helm, M. L.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L.; Bullock, R. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10908.
- (17) Wilson, A. D.; Newell, R. H.; McNevin, M. J.; Muckerman, J. T.; Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 358.
- (18) Capon, J.-F.; Gloaguen, F.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1664.

-
- (19) Jacques, P. A.; Artero, V.; Pecaut, J.; Fontecave, M. *PNAS* **2009**, *106*, 20627.(20)
Kohler, U.; Hausen, H. D.; Weidlein, J. *J. Organomet. Chem* **1984**, *272*, 337.
- (21) Chaudhuri, P.; Winter, M.; Fleischhauer, P.; Haase, W.; Florke, U.; Haupt, H.-J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1728.
- (22) Birkelbach, F.; Flörke, U.; Haupt, H.-J.; Butzlaff, C.; Trautwein, A. X.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2000.
- (23) Birkelbach, F.; Weyhermüller, T.; Lengen, M.; Gerdan, M.; X. Trautwein, A.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans* **1997**, 4529.
- (24) Burdinski, D.; Bill, E.; Birkelbach, F.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1160.
- (25) Burdinski, D.; Birkelbach, F.; Weyhermüller, T.; Flörke, U.; Haupt, H.-J.; Lengen, M.; Trautwein, A. X.; Bill, E.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1009.
- (26) Voloshin, Y. Z.; Varzatskii, O. A.; Palchik, A. V.; Strizhakova, N. G.; Vorontsov, I. I.; Antipin, M. Y.; Kochubey, D. I.; Novgorodov, B. N. *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 1148.
- (27) Burdinski, D.; Birkelbach, F.; Gerdan, M.; Trautwein, A. X.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 963.
- (28) Schrauzer, G. N. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1438.
- (29) Baxter, L. A. M.; Bobrowski, A.; Bond, A. M.; Heath, G. A.; Paul, R. L.; Mrzljak, R.; Zarebski, J. *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 1312.
- (30) Bing, C.; Deen, R.; Khang, G. N.; Sai, C. L.; Kryger, L. *Talanta* **1999**, *49*, 651.
- (31) Savéant, J.-M. **2006**.
- (32) Ma, F.; Jagner, D.; Renman, L. *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 1782.
- (33) Stubbert, B. D.; Peters, J. C.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18070.
- (34) Budzelaar, P. H. M.; de Bruin, B.; Gal, A. W.; Wieghardt, K.; van Lenthe, J. H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4649.
- (35) de Bruin, B.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2936.
- (36) Kelley, P.; Radlauer, M. R.; Yanez, A. J.; Day, M. W.; Agapie, T. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 8086.
- (37) Connolly, P. E., J. H. Cobalt-Catalyzed Evolution of Molecular Hydrogen *Inorg Chem* [Online Early Access]. Published Online: 1986.
- (38) Lovecchio, F. V.; Gore, E. S.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3109.
- (39) Gagne, R. R.; Ingle, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1444.
- (40) Gagne, R. R.; Ingle, D. M. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 420.
-

- (41) Stephens, F. S.; Vagg, R. S. *Acta Crystallographica Section B* **1977**, *33*, 3159.
- (42) Stephens, F. S.; Vagg, R. S. *Inorg. Chim* **1980**, *42*, 139.
- (43) Voloshin, Y. Z.; Belov, A. S.; Vologzhanina, A. V.; Aleksandrov, G. G.; Dolganov, A. V.; Novikov, V. V.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 6078.

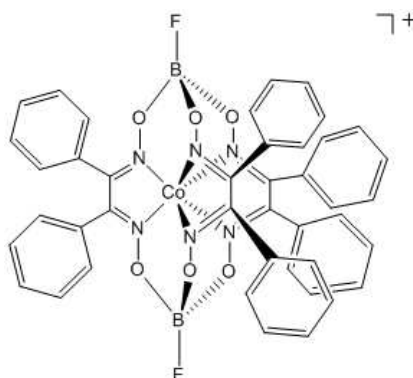
Chapitre III :

**Électrodéposition de nanoparticules
et leur activité pour la catalyse de la
réduction des protons en phase
hétérogène.**

Table des matières

3.1	Etude des complexes [1] : [Co(dpg)₃(BPyr)₂] et [4]:[Co(dm_g)₃(BC₆H₄COOH)₂].....	69
3.1.1	Complexe [1] : [Co(dpg) ₃ (BPyr) ₂].....	69
3.1.1.1.	Activité catalytique en phase hétérogène	69
3.1.1.2.	Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.....	70
3.1.2	Complexe [4]:[Co(dm _g) ₃ (BC ₆ H ₄ COOH) ₂].....	73
3.1.2.1	Activité catalytique en phase hétérogène	73
3.1.2.2	Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.....	74
3.1.3	Activité catalytique en phase hétérogène d'un dépôt avec un sel de cobalt.....	75
3.1.3.1.	Activité catalytique en phase hétérogène.	76
3.1.3.2.	Caractérisation du dépôt par EDX/MEB	76
3.1.4	Conclusion.....	78
3.2	Etude du complexe [Co(PY5Me₂)(H₂O)]²⁺ (un complexe de cobalt à sphère de coordination ouverte)	79
3.2.1	Activité catalytique en phase hétérogène d'un dépôt avec le complexe [9].....	79
3.2.2	Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.	80
3.2.3	Conclusion.....	81
3.3	Etude de complexes bis(glyoxime)nickel [7] et [8].....	82
3.3.1	Complexe [8].....	82
3.3.1.1.	Activité catalytique en phase hétérogène	82
3.3.1.2.	Caractérisation des dépôts catalytiques par EDX/MEB.	83
3.3.2	Complexe [7].....	85
3.3.2.1.	Activité catalytique en phase hétérogène	85
3.3.2.2.	Caractérisation du dépôt par EDX/MEB.	86
3.3.2.3.	Activité catalytique en phase hétérogène (nouvelles conditions).....	86
3.3.2.4.	Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.....	87
3.3.3	Activité catalytique en phase hétérogène et caractérisation d'un dépôt avec un sel de nickel.....	89
3.3.3.1.	Activité catalytique en phase hétérogène	89
3.3.3.2.	Caractérisation des dépôts catalytiques par EDX/MEB.	90
3.3.3	Conclusion.....	91
3.4	Conclusion.....	91

Actuellement, le seul complexe ayant été décrit par Savéant *et col.* comme un précurseur de catalyseur hétérogène pour la réduction des protons est le complexe $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF}_2)_2]^+$ (complexe [Y])¹.



[Y]: $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF}_2)_2]^+$

L'électrodéposition de ce composé en solution dans l'acétonitrile en présence d'acide perchlorique à un potentiel de -1 V (*vs* ECS) conduit à la formation de nanoparticules de cobalt qui sont actives en catalyse. Cette observation soulève de nouvelles questions. Ce phénomène d'électrodéposition est-il généralisable à tous les complexes de cobalt ? Quel est le rôle de la structure cage formée par les ligands glyoxime ?

Dans le chapitre 2, nous avons apporté de premiers éléments de réponse. Nous avons en effet mis en évidence que la série de complexes tris(glyoxime)cobalt ainsi que les complexes de bis(glyoxime)nickel ne se comportent pas comme des catalyseurs moléculaires pour la réduction des protons. L'étude par voltamétrie cyclique a révélé que les vagues observées ne correspondent pas à une réaction catalytique, mais plutôt à des réactions électrochimiques se produisant au niveau des ligands. Nous avons également montré que cette modification structurale conduisait à la formation de dépôts à la surface de l'électrode de travail¹. Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à caractériser ce dépôt et à en évaluer l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction des protons dans le cas de deux complexes tris(glyoxime)cobalt étudiés dans le chapitre 2 (complexes [1] et [4]).

Dans le but de préciser si la structure cage des ligands glyoxime est une condition primordiale pour la formation de nanoparticules de cobalt par électrodéposition, nous allons également nous intéresser à un complexe de cobalt à sphère de coordination ouverte : le complexe $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (complexe [9]). Il nous est apparu d'autant plus intéressant d'étudier ce composé qu'il est décrit comme le catalyseur moléculaire le plus robuste pour la réduction des protons avec un TON très élevé de 55 000².

Nous allons enfin nous intéresser à l'influence du centre métallique sur la formation de telles nanoparticules en examinant le devenir des deux complexes bis(glyoxime)nickel décrits dans le chapitre 2 (complexes [7] et [8]). Le phénomène d'électrodéposition n'a en effet été observé à ce jour qu'avec des complexes cobalt. La présence du nickel pourrait aboutir à de nouvelles propriétés

catalytiques différentes de celles observées avec les complexes de cobalt. Le but dans ce chapitre est tout d'abord d'identifier lesquels de ces complexes se comportent comme des catalyseurs moléculaires, et lesquels sont des précurseurs de catalyseurs hétérogènes. Dans les cas où des catalyseurs hétérogènes auront été obtenus, ils seront caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et spectroscopie d'Energie Dispersive des rayons X (EDX).

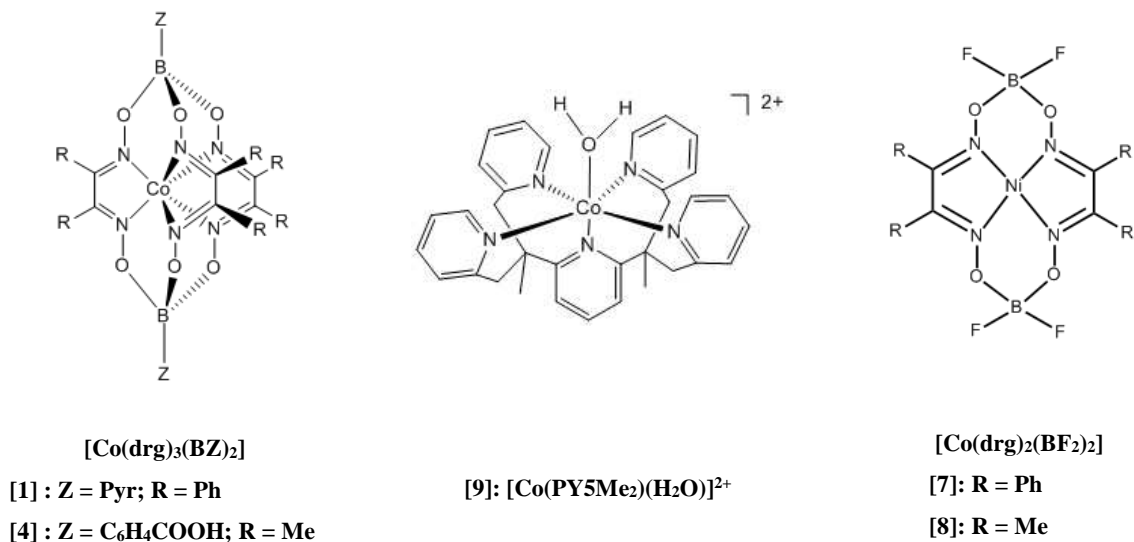


Figure 1 : Structure des complexes de cobalt et de nickel étudiés dans ce chapitre.

Démarche générale :

Pour chaque complexe étudié, nous avons suivi la démarche suivante :

Dans un premier temps, nous avons cherché à électrogénérer un dépôt à partir d'une solution homogène du complexe étudié sur l'électrode de travail et à étudier son activité catalytique vis-à-vis de la réduction des protons de l'eau. Pour cela, une électrolyse préparative à un potentiel judicieusement choisi a été effectuée en présence du complexe étudié et d'acide perchlorique pendant 20 minutes. Pour cette étape, une électrode formée d'un disque de carbone vitreux de surface 0,07 cm² a été utilisée comme électrode de travail. Après la micro-électrolyse, l'électrode modifiée est rincée puis plongée dans une solution aqueuse tamponnée à pH = 7 (Tampon phosphate, KH₂PO₄/K₂HPO₄, 0,1 mol/L) dans le but d'en étudier l'activité catalytique.

Nous avons dans un second temps entrepris de caractériser la nature des dépôts catalytiques formés lors des étapes de micro-électrolyse. La méthode choisie est l'analyse dispersive en énergie couplée à la microscopie électronique à balayage (EDX/MEB). Afin que la surface d'électrode soit caractérisable par cette méthode, nous avons modifié des électrodes de carbone vitreux carrées de surface plus grande (1 cm²) et plates pour pouvoir les monter sur le support du microscope. Par

ailleurs, pour atteindre une qualité d'observation suffisante, les électrolyses ont été réalisées sur des durées plus longues de 16 heures. Après électrolyse, les plaques de carbone ont été abondamment rincées avec le solvant ayant servi à solubiliser le complexe. Elles ont ensuite été séchées sous vide et conservées sous argon jusqu'à l'étape de caractérisation. Celle-ci nécessitant de transférer les échantillons vers l'appareil, l'exposition à l'air est alors inévitable. Les dépôts ainsi caractérisés sont donc au moins partiellement oxydés.

3.1 Etude des complexes [1] et [4].

L'étude de Savéant *et col.* a révélé que les nanoparticules de cobalt obtenues par électrodéposition à partir du complexe [Y] possèdent une forte activité catalytique¹. Qu'en est-il des dépôts obtenus avec les complexes [1] et [4] (chapitre 2). L'étude de ces clathrochélates permettra de déterminer si un tel phénomène est généralisable au sein de cette famille de complexes et de rationaliser l'influence du cortège organique sur la nature du dépôt obtenu. Nous aurons ainsi une meilleure idée de comment moduler les ligands de la sphère de coordination du cobalt pour former des nanoparticules actives en catalyse de réduction des protons à un potentiel d'électrolyse « raisonnable ». Nous avons débuté par l'étude du complexe [1] puisque c'est celui pour lequel l'espèce réduite à l'état Co^{I} est formée au potentiel le plus positif. Ce complexe est par ailleurs analogue au complexe déjà décrit $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]^+$, seul l'atome de fluor sur le groupement borate étant substitué par un groupement pyridine.

3.1.1 Complexe [1]: $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BPyr})_2]$

3.1.1.1. Activité catalytique en phase hétérogène

La surface d'une électrode à disque de carbone vitreux a été modifiée par électrolyse à -0,75 V (vs ECS) d'une solution de [1] dans l'acétonitrile (0,1 mmol/L) en présence de 30 équivalents d'acide perchlorique. Nous avons ensuite examiné l'activité catalytique en phase hétérogène de cette électrode modifiée par voltamétrie cyclique et l'avons comparée à celle d'une électrode en carbone vitreux vierge. Lors de cette étape, afin d'éviter l'oxydation du dépôt au contact de l'air, le transfert de l'électrode modifiée de la solution préparative vers la solution d'étude a été effectué sous argon.

La Figure 2 présente les voltamogrammes obtenus avec une électrode en carbone vitreux vierge (courbe noire) et avec une électrode en carbone vitreux modifiée après une microélectrolyse du complexe [1] (courbe rouge) dans une solution aqueuse tamponnée à pH = 7.

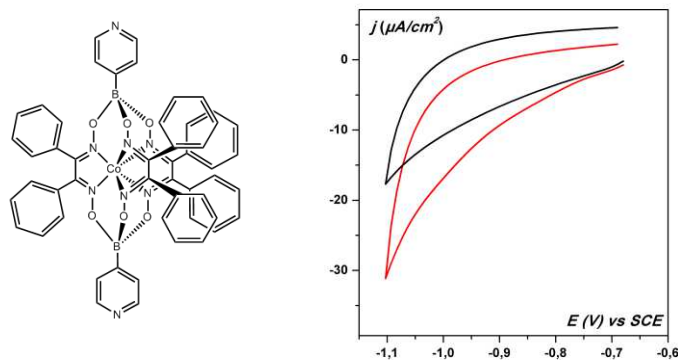


Figure 2 : Voltamogrammes cycliques dans l'eau à pH = 7 (0,1 M tampon phosphate). $v = 100 \text{ mV/s}$, électrode de carbone vitreux (Surface = $0,07 \text{ cm}^2$) noir = électrode vierge ; rouge = électrode modifiée après électrolyse du complexe [1].

Lors du balayage en réduction, on observe une augmentation du courant pour les deux courbes. La solution électrolytique étant de l'eau tamponnée à pH = 7, cette augmentation du courant est attribuée à la réduction des protons de l'eau. Cependant, au potentiel de -1,1V vs ECS, la densité de courant obtenue avec une électrode vierge est de $18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ tandis que la densité obtenue avec l'électrode modifiée est de $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En appliquant un même potentiel à l'électrode, on obtient donc une densité de courant plus élevée avec l'électrode modifiée qu'avec l'électrode vierge. Bien que cette densité de courant reste modeste, cette augmentation démontre que l'électrode est effectivement modifiée par un dépôt et que celui-ci possède une activité catalytique vis-à-vis de la réduction des protons de l'eau à pH = 7.

La composition et la morphologie de ces dépôts ont ensuite été étudiées.

3.1.1.2. Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB

Comme il a été précisé au début de ce chapitre, l'électrode de carbone vitreux utilisée lors de cette étape est une plaque de carbone carrée obtenue après une électrolyse de 16 heures. À la fin de l'électrolyse, la plaque de carbone est rincée abondamment avec le solvant d'électrolyte, séchée sous vide puis conservée sous argon jusqu'à son analyse. Afin de caractériser le dépôt catalytique obtenu lors de cette électrolyse, celui-ci a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB). La technologie MEB couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX) permet d'obtenir une analyse chimique qualitative du dépôt visualisé.

La Figure 3-(a) présente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail modifiée par électrodéposition du complexe [1]. La Figure 3-(d) présente une image MEB d'une électrode de travail en carbone vitreux vierge.

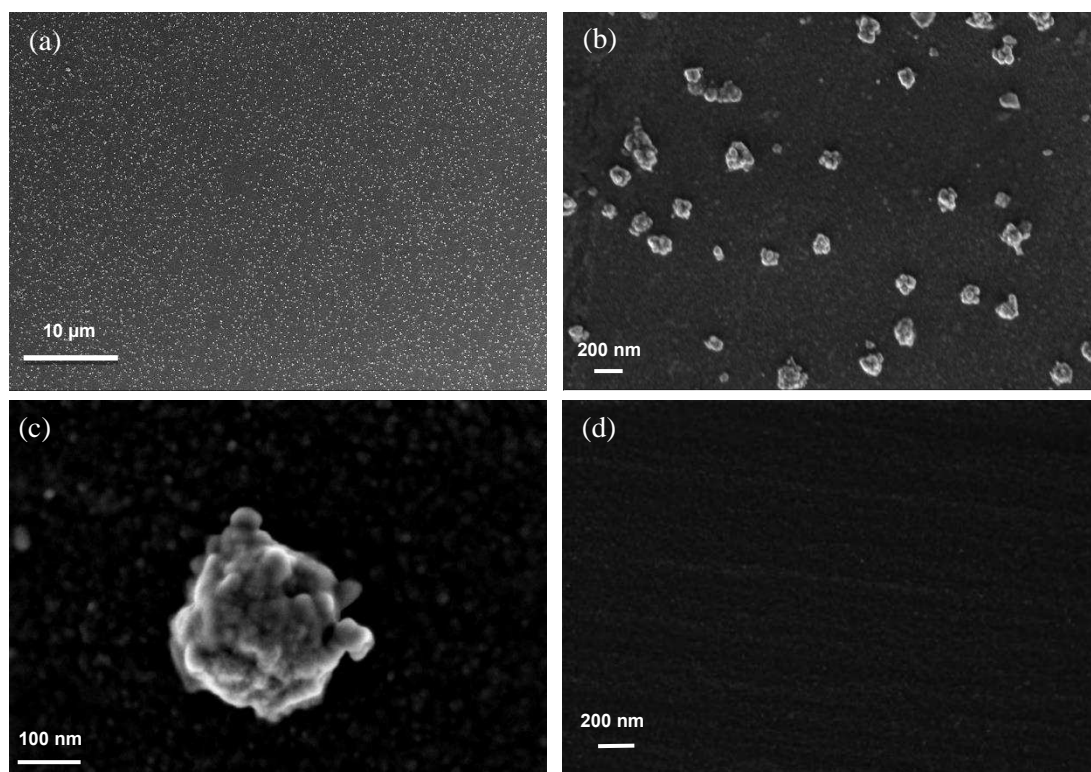


Figure 3 : (a), (b), (c) Images MEB à différents grossissements d'une électrode en carbone vitreux après électrolyse de 0,3 mM de complexe [I] en présence de 9 mM d' HClO_4 à $E = -0,75\text{V}$ vs SCE pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Acétonitrile, (d) électrode de carbone vierge.

Les zones les plus foncées correspondent à la surface nue de l'électrode de carbone. En comparant l'électrode de travail avec une électrode de carbone vierge, on observe la présence d'un dépôt sur la surface. Afin d'évaluer la taille et d'observer ces particules en détail, les images des Figure 3-(b) et Figure 3-(c) ont été enregistrées à de plus forts grossissements. Le dépôt est constitué de particules de diamètres variables de 150 nm en moyenne et ces particules sont elles-mêmes des agrégats de particules plus petites, de quelques dizaines de nanomètres. Elles présentent une certaine homogénéité de forme et de taille. Ainsi, l'altération des voltamogrammes observée en voltamétrie cyclique (Chapitre 2) peut être attribuée à une modification de la surface de l'électrode due à la formation de ces nanoparticules lors de l'électrolyse du complexe en présence d'acide. Ces nanoparticules sont responsables de l'activité catalytique précédemment enregistrée avec l'électrode à disque modifiée (Figure 2). De nombreuses interrogations découlent de ces observations : Quelle est la nature intime de ces particules et quels mécanismes sont à l'origine de leur formation ? Pour répondre à ces questions, une caractérisation de la nature chimique de ces particules par une analyse EDX couplée à de la MEB a été menée.

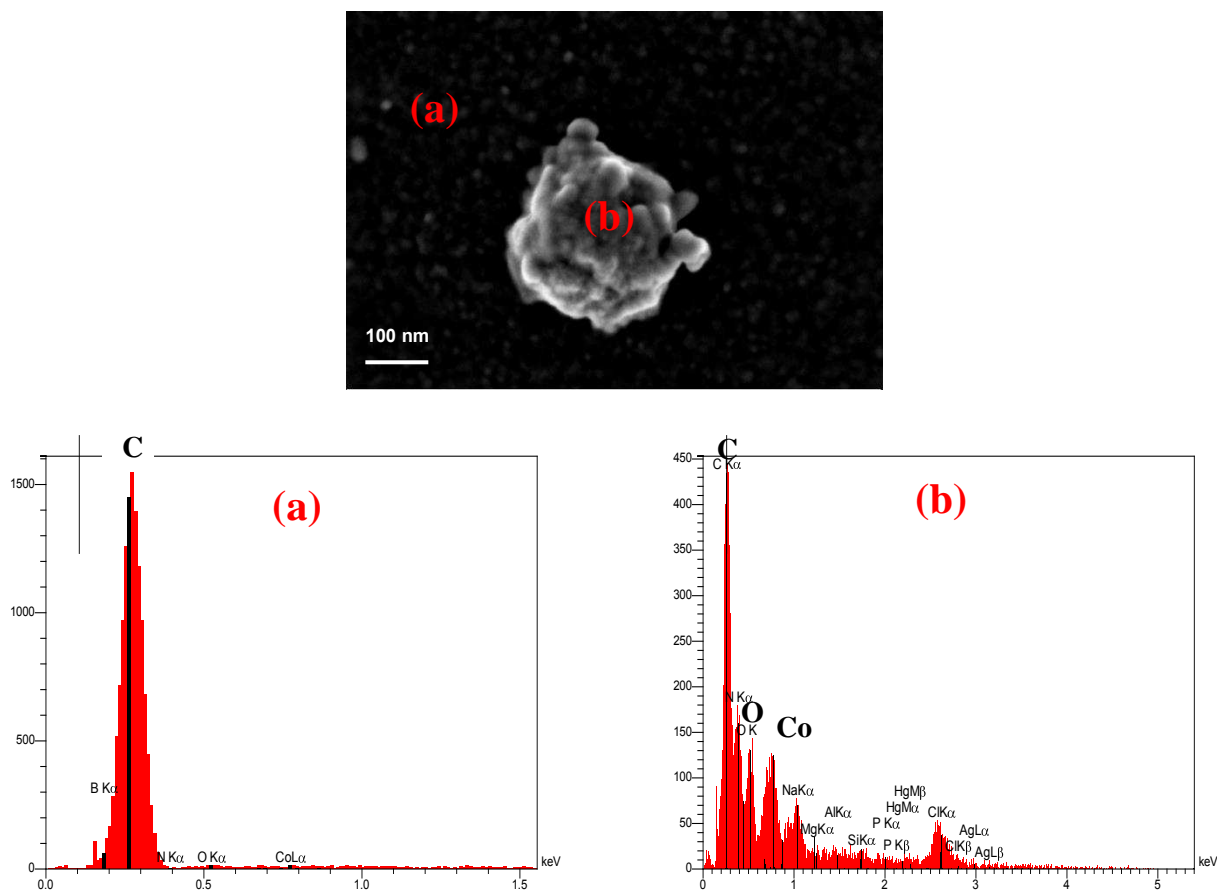


Figure 4 : Spectre EDX/MEB d'une électrode modifiée par électrolyse de 0,3 mM de complexe [1] en présence de 9 mM d' HClO_4 à $E = -0,75\text{V}$ vs SCE pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Acétonitrile. en focalisant le faisceau de rayon X sur la surface de carbone (a) ou sur une particule (b).

L'analyse EDX présentée sur la Figure 4-(a) montre la composition de la surface de carbone lorsque le faisceau est focalisé entre les particules avec un pic à 0,25 keV. L'analyse EDX présentée sur la Figure 4-(b) montre la composition de la surface lorsque le faisceau sonde une particule. D'après cette analyse spectroscopique, les nanoparticules sont composées majoritairement de cobalt, d'oxygène et d'azote. On détecte également la présence de sodium et de chlore qui étaient présents dans la solution d'électrolyte. Cependant, la surface de l'échantillon étant inhomogène, et les éléments légers tels que l'azote et le sodium se trouvant dans la limite de détection de l'EDX, nous devons interpréter ces données comme des résultats qualitatifs et non quantitatifs. La présence d'oxygène s'explique par l'oxydation à l'air des particules (réductrices). La présence d'azote indique que le cortège organique du complexe [1] a joué un rôle dans la formation des nanoparticules et que ce ne sont pas de simples particules de cobalt qui ont été formées. Les nanoparticules semblent se composer d'un mélange intime de cobalt et de fragments issus des ligands avec probablement une surface largement oxydée. Ces résultats montrent donc que le complexe [1] $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{Bpyr})_2]$ est également un précurseur de nanoparticules actives en catalyse de réduction des protons à $\text{pH} = 7$. Les techniques expérimentales et

le matériel utilisés dans ce type d'étude étant très différents d'un laboratoire à un autre, il s'avère cependant difficile de comparer ce dépôt à celui obtenu avec le complexe $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF}_4)_2]^+$. Dans le but d'examiner l'influence du ligand sur la formation et la nature des nanoparticules formées, nous avons donc poursuivi notre étude avec le complexe [4].

3.1.2 Complexe [4]: $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2]$

3.1.2.1 Activité catalytique en phase hétérogène

La surface d'une électrode à disque de carbone vitreux a été modifiée par électrolyse à -1 V (vs ECS) d'une solution de [4] dans le DMF (0,1 mmol/L) en présence de 30 équivalents d'acide perchlorique.

La Figure 5 présente les voltamogrammes obtenus avec une électrode en carbone vitreux vierge (courbe noire) et avec une électrode en carbone vitreux modifiée après une microélectrolyse du complexe [4] (courbe rouge).

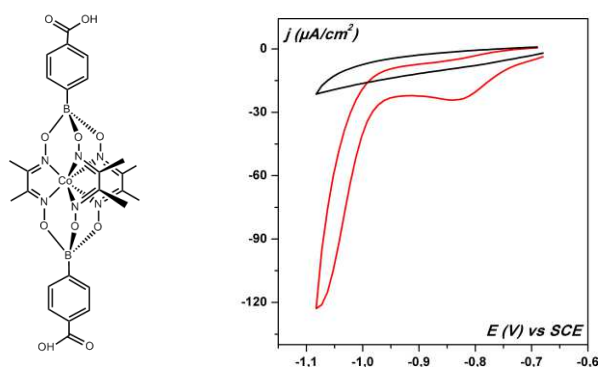


Figure 5 : Voltamogrammes cycliques dans l'eau à $\text{pH} = 7$ (0,1 M tampon phosphate). $v = 100 \text{ mV/s}$, électrode de carbone vitreux (Surface = $0,07 \text{ cm}^2$) noir = électrode vierge ; rouge = électrode modifiée après électrolyse du complexe [4].

Lors du balayage en réduction, on observe de la même façon que pour le complexe [1] une augmentation du courant attribuée à la réduction des protons de l'eau avec les deux électrodes. Cependant, au potentiel de -1,1V (vs ECS), la densité de courant obtenue avec l'électrode modifiée approche les $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ soit une densité de courant 4 fois supérieure à celle obtenue avec l'électrode modifiée par le complexe [1]. Cette différence démontre que le pouvoir catalytique du dépôt obtenu avec le complexe [4] est bien supérieur à celui du dépôt obtenu avec le complexe [1].

3.1.2.2 Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB

La Figure 6 présente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail carrée modifiée par l'électrolyse d'une solution du complexe [4] dans le diméthylformamide en présence d'acide perchlorique.

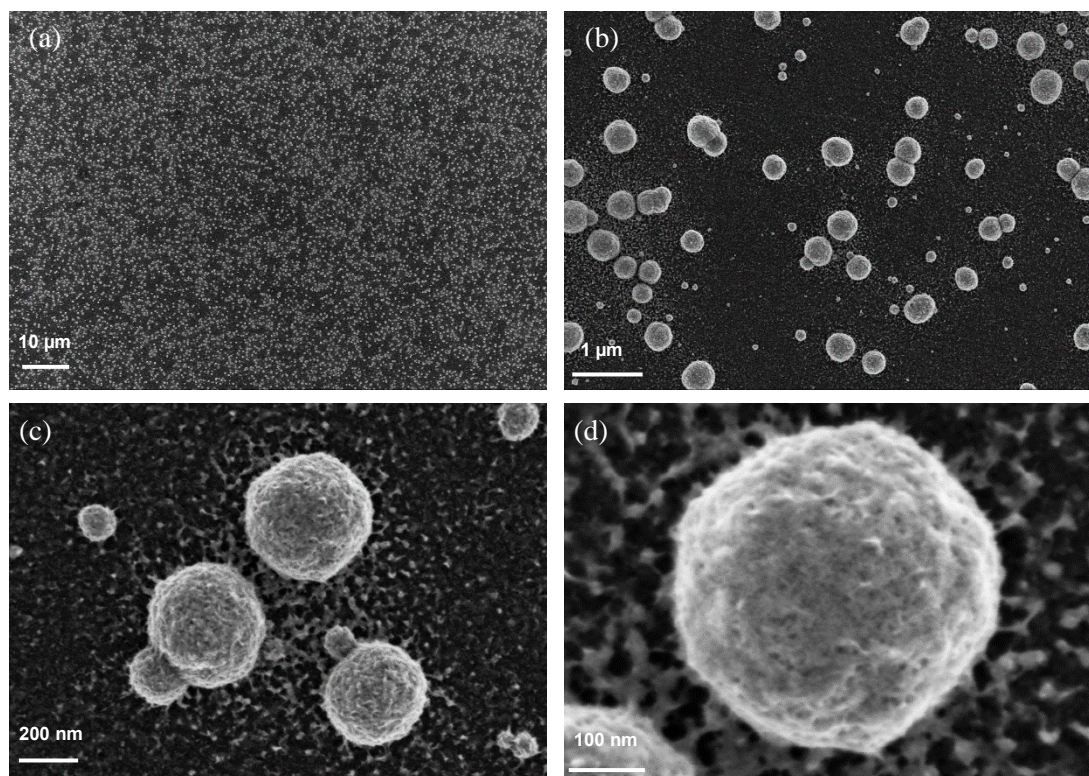


Figure 6 : Images MEB à différents grossissements d'une électrode en carbone vitreux après électrolyse de 0,3 mM de complexe [4] en présence de 9 mM d' HClO_4 à $E = -1\text{V}$ vs SCE pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide

Sur les images obtenues par MEB avec ce nouveau complexe, on observe également la présence d'un dépôt sur la surface. La taille des particules est plus importante comparée à celles observées précédemment avec un diamètre moyen de 200 nm environ et une distribution de taille plus grande. Les images des Figure 6-(b) et Figure 6-(c) enregistrées à de plus forts grossissements mettent en évidence une morphologie différente avec une structure plus homogène mais qui semble peu dense. L'analyse EDX présentée sur la Figure 7 montre la composition de la surface lorsque le faisceau sonde une particule.

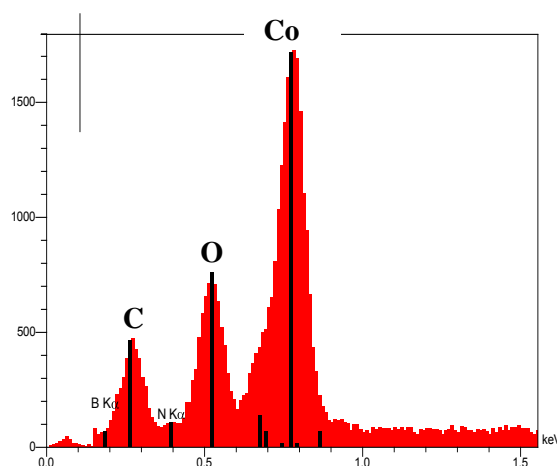


Figure 7 : Spectre EDX/MEB d'une électrode modifiée par électrolyse de 0,3 mM de complexe [4] en présence de 9 mM d' HClO_4 à $E = -IV$ vs SCE pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide.

Ces nanoparticules sont également composées majoritairement de cobalt et d'oxygène mais on ne détecte pas d'azote. Celui-ci étant dans à la limite de détection de l'EDX, cela n'exclut pas la possibilité qu'il soit présent. En comparaison avec les particules obtenues avec le complexe [1], celles-ci présentent un rapport Co/O bien plus élevé. Ces particules sont donc bien plus riches en cobalt, cela peut expliquer leur activité catalytique plus importante. Une autre explication possible est que le dépôt du complexe [1] s'oxyde beaucoup plus rapidement. Dans les deux cas, la nature des particules diffère. Il semble donc que la nature des ligands influe directement sur la nature des particules formées, conduisant à des activités catalytiques différentes. La présence d'un ligand sophistiqué tel qu'un clathrochélate est-elle cependant indispensable ? Pour répondre à cette question, nous nous sommes intéressés à la génération d'un dépôt à partir d'un simple sel de cobalt, le nitrate de cobalt.

3.1.3 *Activité catalytique en phase hétérogène d'un dépôt avec un sel de cobalt.*

Il est en effet connu que l'électrolyse en conditions réductrices de certains oxydes métalliques peut conduire à la formation de films de nanoparticules actifs pour l'électro-catalyse de réduction des protons. Les oxydes décrits à ce jour sont obtenus à partir de disulfure de molybdène^{3,4} ou d'un mélange de nickel et de molybdène^{5,6}. Plus récemment, en 2012, Artero *et col.* ont présenté l'activité d'un film d'oxyde de cobalt appelé $\text{H}_2\text{-Cocat}$ ⁷. Ce film est obtenu par électrolyse de nitrate de cobalt dans une solution de tampon phosphate à $\text{pH} = 7$ sur une électrode FTO (SnO_2 dopée au fluor). L'activité catalytique de ce dépôt dans une solution aqueuse à $\text{pH} = 7$ permet d'atteindre une densité de courant de 2 mA/cm^2 à un potentiel de $-0,98 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ($-0,97 \text{ V vs ECS}$). Ce résultat a été comparé à ceux obtenus en remplaçant le sel de cobalt par les complexes de cobalt

bis(glyoxime)cobalt $[\text{Co}(\text{dmg})_2(\text{BF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnCl}_2]$ et les résultats obtenus sont similaires. Cette étude conclut alors que le cortège organique des complexes bis(glyoxime)cobalt ne joue pas un rôle particulier lors de l'électrodéposition. Qu'en est-il des complexes [1] et [4] dans le cas d'une simple électrode de carbone vitreux ? Pour y répondre, nous avons réalisé une expérience de contrôle en reproduisant les conditions d'électrolyse utilisées pour les complexes [1] et [4] en remplaçant ces derniers par le sel de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.1.3.1. Activité catalytique en phase hétérogène.

La surface d'une électrode à disque de carbone vitreux a été modifiée par électrolyse à -1 V (vs ECS) d'une solution de nitrate de cobalt dans le DMF (0,1 mmol/L) en présence de 30 équivalents d'acide perchlorique.

À l'issue de l'électrolyse effectuée dans les conditions utilisées pour le dépôt du complexe [4], l'électrode de travail a été étudiée par voltamétrie cyclique. La Figure 8 présente les voltamogrammes obtenus avec une électrode en carbone vitreux vierge (courbe noire) et avec une électrode en carbone vitreux modifiée après une microélectrolyse du nitrate de cobalt (courbe bleue).

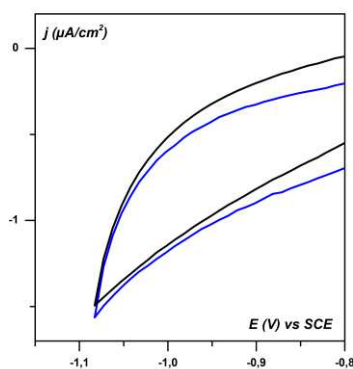


Figure 8 : Voltamogrammes cycliques dans l'eau à $\text{pH} = 7$ (0,1 M tampon phosphate). $v = 100 \text{ mV/s}$, électrode de carbone vitreux (Surface = $0,07 \text{ cm}^2$) noir = électrode vierge ; bleu = électrode modifiée après électrolyse du nitrate de cobalt.

Lors du balayage en réduction dans la gamme de potentiel étudiée pour les complexes tris(glyoxime)cobalt, aucune augmentation de la densité de courant n'est observée par comparaison avec une électrode vierge.

3.1.3.2. Caractérisation du dépôt par EDX/MEB

L'électrolyse a ensuite été menée en présence d'une électrode carrée puis la surface de l'électrode a été caractérisée. La Figure 9 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail.

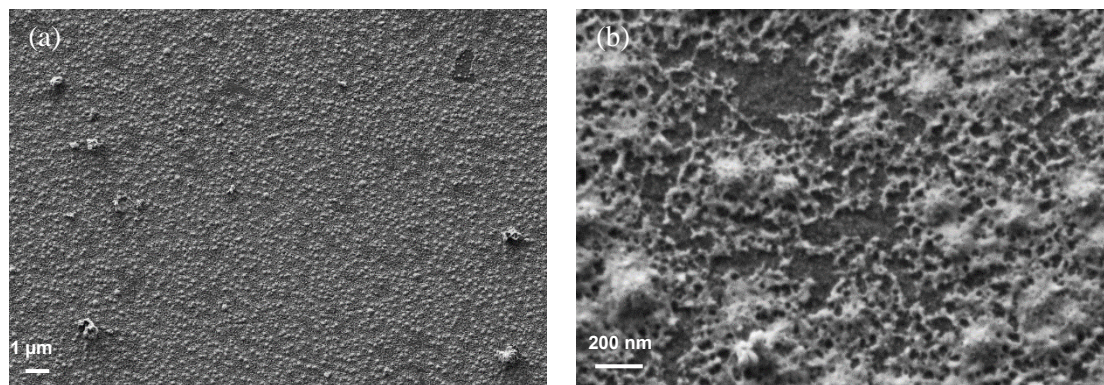


Figure 9 : Images MEB à différents grossissements d'une électrode carrée en carbone vitreux après électrolyse de 0,3 mM de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en présence de 9 mM d' HClO_4 à $E = -1\text{V}$ vs ECS pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide

Nous constatons que bien qu'aucune activité catalytique n'ait été observée à $\text{pH} = 7$, un dépôt s'est formé sur l'électrode de travail. Le dépôt est cependant différent. Il est composé d'un film dans lequel on distingue de petites particules de forme légèrement aplaties.

L'analyse EDX présentée sur la Figure 10 montre la composition de la surface lorsque le faisceau est focalisé sur un agrégat au sein du film recouvrant l'électrode.

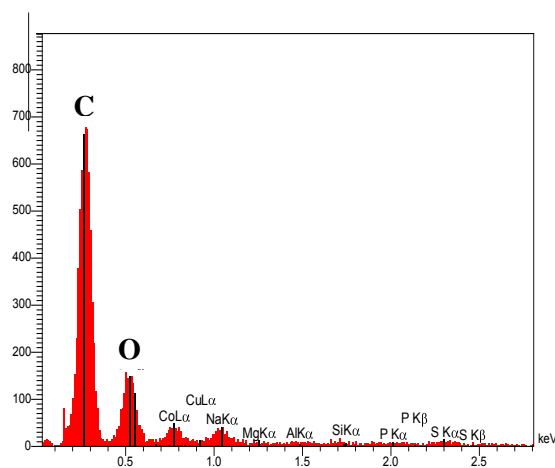


Figure 10 : Spectre EDX/MEB d'une électrode carrée modifiée par électrolyse de 0,3 mM de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en présence de 9 mM d' HClO_4 à $E = -1\text{V}$ vs SCE pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide.

Le spectre EDX montre que le film ne contient que des traces de cobalt. Ce résultat laisse penser que le dépôt obtenu à partir du sel de cobalt dans les conditions d'électrolyse du complexe [4] n'est pas actif en catalyse de réduction des protons, ou bien qu'il n'est pas assez dense pour engendrer une activité détectable. Cette expérience a été réitérée dans les conditions d'électrolyse du complexe [1], les résultats obtenus sont similaires.

En conclusion, cette expérience démontre clairement que le cortège organique exerce un rôle primordial dans le mécanisme d'électrodéposition. En effet, celui-ci engendre la formation de nanoparticules de morphologie et de composition différentes de celles obtenues avec un simple sel de cobalt.

3.1.4 Conclusion

L'étude approfondie de ces deux nouveaux complexes tris(glyoxime)cobalt semble démontrer que le mécanisme d'électrodéposition de nanoparticules en présence d'acide est généralisable à cette famille de complexes. En effet, le complexe $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF}_2)]^+$ était déjà connu comme précurseur de catalyseur hétérogène pour la réduction des protons. Nous venons de démontrer que ces deux nouveaux clathrochélates se comportent également comme tels. De plus, parallèlement à ces travaux, l'étude des complexes $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BF}_2)]^+$ et $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2]$ menée en collaboration avec le Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (LEM) de l'Université Paris Diderot a abouti à des résultats similaires. Nos travaux montrent que dans nos conditions de travail, les complexes [1] et [4] conduisent à des nanoparticules présentant des morphologies et une activité catalytique différente à $\text{pH} = 7$. Il est à noter qu'hormis la nature du solvant et le potentiel d'électrolyse qui ont été adaptés aux propriétés des complexes étudiés, nos conditions d'étude sont les mêmes que pour le complexe $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF}_2)]^+$. Ainsi, l'électrolyse du complexe [1] a été réalisée dans l'acétonitrile afin de se rapprocher au mieux des conditions utilisées lors de l'étude du complexe $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF}_2)]^+$. Pour des raisons de solubilité, l'électrolyse du complexe [4] a quant-à elle été réalisée dans le diméthylformamide. Les propriétés de solvation et de dissociation de l'acide HClO_4 dans ces deux solvants étant différentes, nous pouvons envisager une influence significative de ce paramètre sur le phénomène d'électrodéposition. Concernant le potentiel d'électrolyse appliqué pour la formation des particules, il n'est pas exclu qu'il existe un potentiel limite au-dessous duquel le pouvoir réducteur des particules formées est trop faible pour réduire les protons de l'eau à $\text{pH} = 7$. Par ailleurs, si l'électrosynthèse à partir de simples sels de cobalt de nanoparticules d'oxydes de cobalt possédant des propriétés catalytiques est connue, nos résultats offrent de nouvelles possibilités pour contrôler et optimiser l'activité catalytique des dépôts obtenus.

Par la suite, nous nous sommes interrogés sur l'importance de la structure cage de ces composés. Nous allons pour cela présenter l'étude d'un complexe de cobalt à sphère de coordination ouverte : le complexe $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

3.2 Étude du complexe $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (un complexe de cobalt à sphère de coordination ouverte)

L'avantage principal avancé lors de l'utilisation des complexes à ligands polypyridyl est leur bonne stabilité et leur solubilité en milieu aqueux. Leur étude électrochimique peut donc avoir lieu en conditions douces dans l'eau, en évitant ainsi tous solvants organiques et acides forts. Ils constituent donc un atout pour le développement de systèmes s'inscrivant dans une chimie respectueuse de l'environnement. Ainsi, en 2010, un complexe de cobalt comprenant un ligand de type polypyridyl tétradente a été mis en lumière pour son activité catalytique en réduction des protons dans un milieu constitué de 50 % d'eau⁸. La même année, un complexe de molybdène comprenant un ligand polypyridyl pentadente s'est révélé efficace pour la formation de dihydrogène dans un milieu purement aqueux et à pH = 7⁹. Son homologue de cobalt a été mis au point en 2011 et présente des propriétés impressionnantes². En effet, pour des conditions d'électrolyse et un milieu aqueux tamponné à pH = 7, le complexe [9] conduit à une production de dihydrogène continue pendant 60 heures avec un TON de 55 000. Cette valeur est bien supérieure à celles reportées dans la littérature à ce jour^{8,10-13}. Ce complexe a par conséquent été décrit comme le catalyseur moléculaire le plus robuste vis-à-vis de la réduction des protons^{2,14}. Pourtant, il est connu qu'une solution de tampon phosphate est un milieu favorable à l'électrodéposition de particules de cobalt¹⁵. Nous avons donc entrepris d'étudier le devenir de ce complexe dans les mêmes conditions d'électrolyse que les complexes de clathrochélates précédemment décrits dans ce travail afin de comparer leur stabilité et leur comportement en solution. Ce complexe à sphère de coordination ouverte présentent un ligand au motif différent de celui des complexes de tris(glyoximate)cobalt jusqu'ici étudiés. Son étude sera un élément permettant d'avancer dans la compréhension du rôle des ligands tris(glyoximate) et dans de mécanisme d'électrodéposition.

La synthèse et la caractérisation par voltamétrie cyclique du composé [9] sont décrites en Annexes.

3.2.1 *Activité catalytique en phase hétérogène d'un dépôt avec le complexe [9].*

La surface d'une électrode à disque de carbone vitreux a été modifiée par électrolyse à -1,1 V (vs ECS) d'une solution de [9] dans l'acétonitrile (1 mmol/L) en présence de 3 équivalents d'acide perchlorique.

La Figure 11 présente le voltamogramme obtenu avec une électrode en carbone vitreux vierge (courbe noire) et avec une électrode en carbone vitreux modifiée après une microélectrolyse du complexe [9] (courbe rouge).

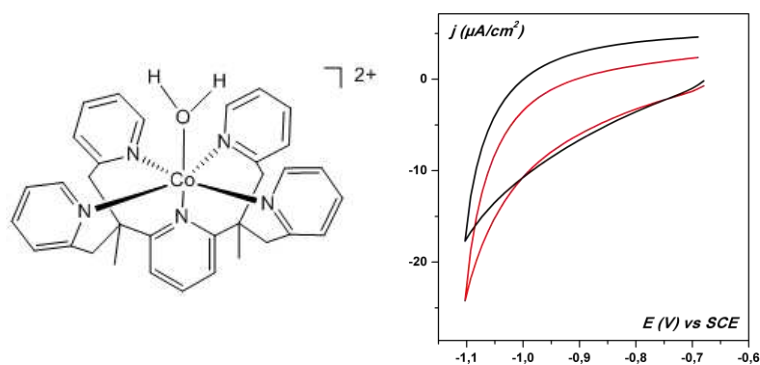


Figure 11 : Voltamogrammes cycliques dans l'eau à pH = 7 (0,1 M tampon phosphate). $v = 100$ mV/s, électrode de carbone vitreux (Surface = $0,07$ cm²) noir = électrode vierge ; rouge = électrode modifiée après électrolyse du complexe [9]

Au potentiel de $-1,1$ V vs ECS, la densité de courant obtenue avec l'électrode modifiée est de 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. On obtient donc une densité de courant à peine plus élevée avec l'électrode modifiée qu'avec l'électrode vierge. Cette très faible augmentation du courant démontre que l'électrode est probablement modifiée par un dépôt mais que celui-ci possède un pouvoir catalytique très faible pour la réduction des protons de l'eau à pH = 7.

3.2.2 Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.

La Figure 12 présente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail carrée après électrolyse d'une solution du complexe [9] dans l'acétonitrile en présence d'acide perchlorique.

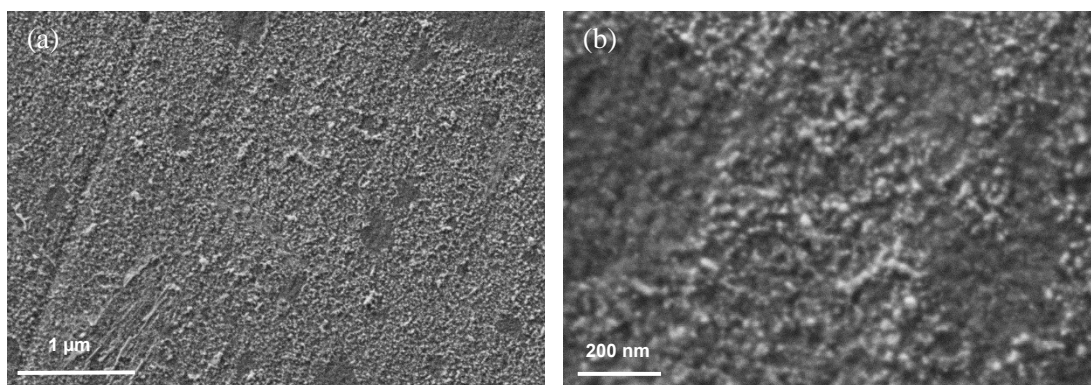


Figure 12 : Images MEB à différents grossissements d'une électrode carrée en carbone vitreux après électrolyse de 1 mM de complexe [9] en présence de 3 mM d' HClO_4 à $E = -1,1$ V vs ECS pendant 16 heures. Electrolyte support : $0,1$ M de NaClO_4 , Acétonitrile.

Les images obtenues par MEB montrent un dépôt sur la surface qui se présente sous la forme de très petites nanoparticules.

L'analyse EDX présentée sur la Figure 13 montre la composition de la surface lorsque le faisceau est focalisé sur une zone dans laquelle le film observé est présent.

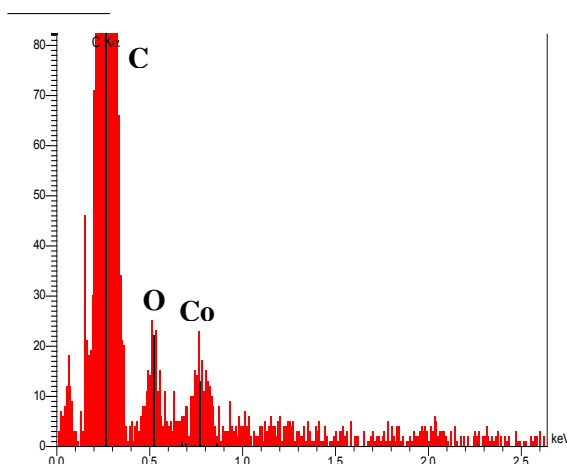


Figure 13 : Spectre EDX/MEB d'une électrode modifiée par électrolyse de 1 mM de complexe [9] en présence de 3 mM d' HClO_4 à $E = -1,1\text{V}$ vs SCE pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Acétonitrile.

Comme pour les particules observées à partir des complexes de cobalt [1] et [4], ce film est composé majoritairement de cobalt et d'oxygène et possiblement d'éléments plus légers. Il nous est cependant difficile de conclure si c'est la nature ou la faible densité du film qui est responsable de la mauvaise réponse catalytique du dépôt.

3.2.3 Conclusion.

L'étude comparative réalisée avec le complexe $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ a révélé que ce complexe dans les conditions d'électrolyse mises en place lors de nos travaux subissait une altération donnant lieu à la formation de particules de cobalt sur la surface de l'électrode de travail. Ces particules sont cependant plus petites et de morphologie différentes de celles obtenues à partir des complexes [1] et [4]. Ceci semble confirmer l'hypothèse du rôle spécifique des ligands glyoxime dans le mécanisme d'électrodéposition.

Cette observation amène également à se questionner sur la nature réelle de l'espèce active en catalyse. Dans les conditions utilisées lors de l'étude de Long *et al*, ce même complexe a conduit à une production de dihydrogène pendant 60 h avec un TON de 55 000. Cette activité remarquable est-elle imputable au catalyseur moléculaire ou à la formation d'un dépôt plus efficace dans ces conditions ?

3.3 Etude de complexes bis(glyoxime)nickel [7] et [8]

Après avoir étudié l'influence du ligand, nous nous sommes intéressés au métal. Les complexes bis(glyoxime) dérivés de nickel ont été largement étudiés pour leur activité en catalyse de réduction des protons tout comme leurs analogues de cobalt^{16,17}. Jusqu'à récemment, ces deux familles de complexes étaient considérées comme des catalyseurs moléculaires de la réduction des protons. En effet, les complexes bis(glyoxime) de cobalt et de nickel possèdent deux sites de coordination en position axiale pouvant autoriser une activité catalytique purement moléculaire. Il n'est cependant pas exclu qu'ils puissent également se comporter comme des précurseurs de catalyseurs hétérogènes comme les complexes tris(glyoxime)cobalt. Les études de Peters *et col.* et Artero *et col.* montrent en effet que leur stabilité en milieu acide est moins bonne que celle des complexes tris(glyoxime)cobalt^{11,16}. D'ailleurs, Les travaux d'Artero *et col.* publiés en 2012 montrent que les complexes $\text{Co}(\text{dmg})_2(\text{BF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $[\text{Co}(\text{DO})_2(\text{DOH})\text{pnCl}_2]$ se comportent également comme des précurseurs pour l'électrodéposition de nanoparticules⁷. Il est par ailleurs à noter que les études de stabilité en milieu acide réalisées par Pantani *et col.*¹⁷ sur les complexes [7] et [8] et Artero *et col.* sur des complexes analogues¹⁶ ont conduit à optimiser la structure du complexe afin de lui apporter une stabilité renforcée. Malgré cela, il ressort que les complexes bis(glyoxime) dérivés de nickel présentent une stabilité plus faible que leurs analogues de cobalt. Il est donc légitime de penser que les complexes bis(glyoxime)nickel peuvent aussi permettre d'électrogénérer des nanoparticules. L'étude par voltamétrie cyclique des complexes [7] et [8] décrite dans le chapitre 2 montre que l'espèce active est générée dès la première vague de réduction mono électronique conduisant à la formation de l'espèce Ni^{II} radicalaire. Cette observation permet d'envisager la formation de catalyseurs hétérogènes à des potentiels moins élevés que ceux requis par les complexes tris(glyoxime)cobalt. L'objectif à présent est donc de déterminer si ces complexes peuvent se comporter comme des précurseurs pour l'électrodéposition de nanoparticules et si la présence de nickel pourrait leur conférer des propriétés catalytiques intéressantes.

3.3.1 Complexe [8].

3.3.1.1. Activité catalytique en phase hétérogène

La surface d'une électrode à disque de carbone vitreux a été modifiée par électrolyse à -0,8 V (*vs* ECS) d'une solution de [8] dans le DMF (2 mmol/L) en présence de 9 équivalents d'acide perchlorique.

La Figure 14 présente le voltamogramme obtenu avec une électrode à disque de carbone vitreux vierge (courbe noire) et avec une électrode en carbone vitreux modifiée après une microélectrolyse du complexe [8] (courbe rouge).

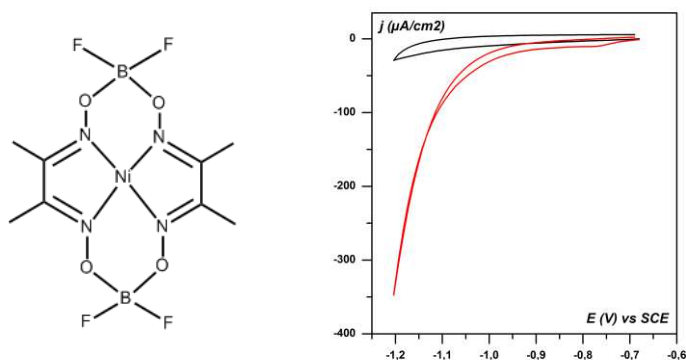


Figure 14 : Voltamogrammes cycliques dans l'eau à $pH = 7$ ($0,1 M$ tampon phosphate). $v = 100 mV/s$, électrode de carbone vitreux (Surface = $0,07 cm^2$) noir = électrode vierge ; rouge = électrode modifiée après électrolyse du complexe [8]

La densité de courant de $150 \mu A/cm^2$ obtenue à $-1,1V$ vs ECS avec l'électrode modifiée nous a permis de mesurer l'activité obtenue à un potentiel plus négatif. En effet, comparé à de telles intensités, le courant lié à la réduction directe des protons à l'électrode peut être négligé sans crainte. À $-1,2V$ vs ECS, on obtient ainsi une activité remarquable avec une intensité de densité de courant $300 mA/cm^2$.

3.1.1.2. Caractérisation des dépôts catalytiques par EDX/MEB.

La Figure 15 présente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail modifiée par électrolyse d'une solution du complexe [8] dans le diméthylformamide en présence d'acide perchlorique.

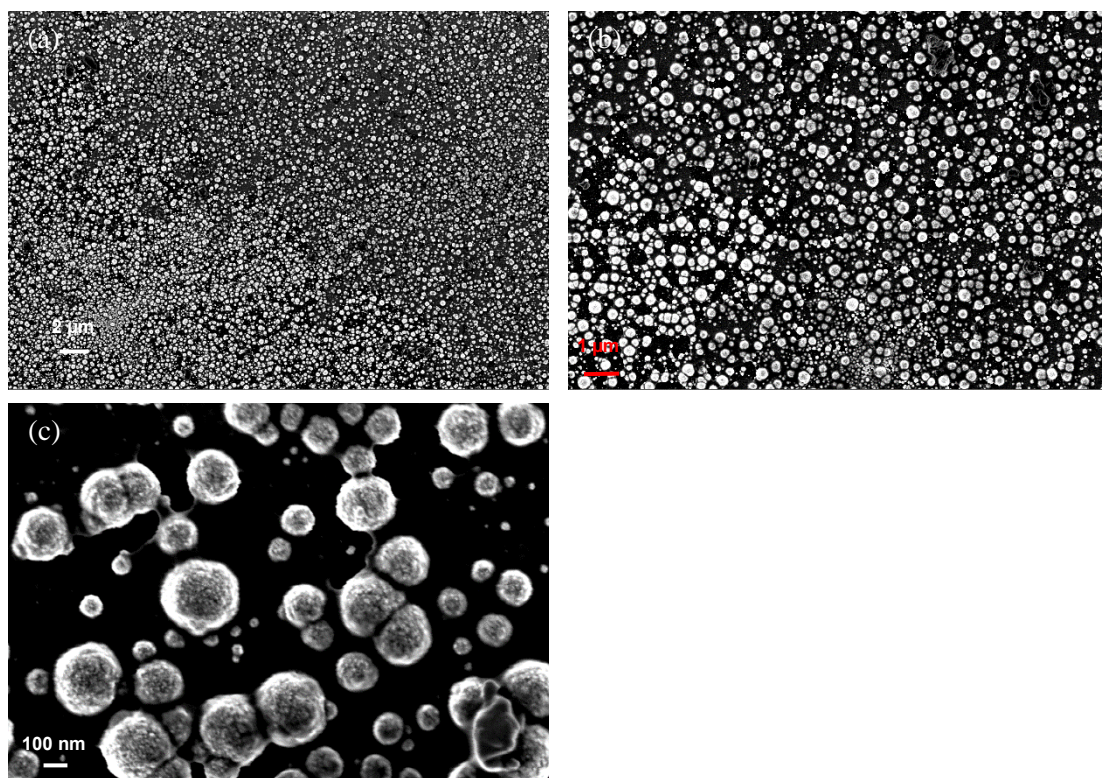


Figure 15 : Images MEB à différents grossissements d'une électrode en carbone vitreux après électrolyse de 2 mM de complexe [8] en présence de 18 mM d' HClO_4 à $E = -0,8\text{V}$ vs ECS pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide.

Les images obtenues par MEB montrent un dépôt de nanoparticules de tailles assez inhomogènes avec un diamètre compris entre 80 et 300 nm. On remarque que la morphologie des particules est assez similaire à celles générées avec le complexe de cobalt [4].

L'analyse EDX présentée sur la Figure 16 montre la composition de la surface lorsque le faisceau est focalisé sur une particule.

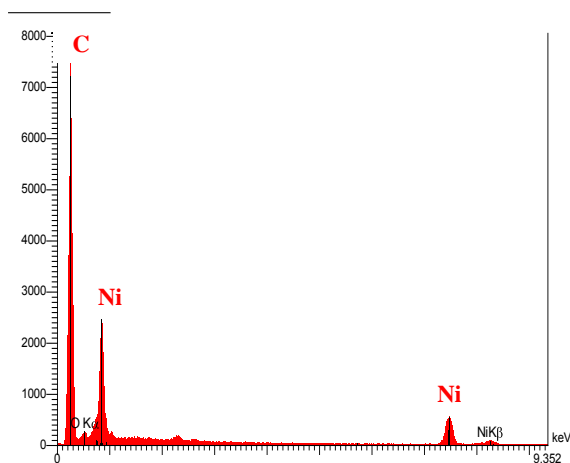


Figure 16 : Spectre EDX/MEB d'une électrode modifiée par électrolyse de 2 mM de complexe [8] en présence de 18 mM d' HClO_4 à $E = -0,8\text{V}$ vs SCE pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide.

Les particules observées sont composées très majoritairement de nickel et contiennent très peu d'oxygène ce qui semble indiquer que les particules sont bien moins sensibles à l'oxydation que les celles de cobalt. Les nanoparticules formées par électrodéposition avec le complexe [8] comme précurseur présentent une activité remarquable comparée à celles obtenues avec les complexes de cobalt comme précurseurs. Elles requièrent de plus un potentiel relativement peu élevé pour l'électrodéposition (-0,8 V vs ECS). Ce potentiel d'électrodéposition, devrait pouvoir être abaissé plus encore avec le complexe [7] possédant des groupements phényle électroattracteurs.

3.3.2 Complexe [7].

3.3.2.1. Activité catalytique en phase hétérogène

Nous avons donc réalisé la même étude avec le complexe [7] en respectant exactement les mêmes conditions. Seul le potentiel d'électrolyse a été adapté aux propriétés redox du complexe. La surface d'une électrode à disque de carbone vitreux a ainsi été modifiée par électrolyse d'une solution de [7] dans le DMF (2 mmol/L) en présence de 9 équivalents d'acide perchlorique à -0,5 V (vs ECS). La Figure 17 présente le voltamogramme obtenu avec une électrode à disque de carbone vitreux vierge (courbe noire) et avec une électrode en carbone vitreux modifiée après une microélectrolyse du complexe [7] (courbe rouge).

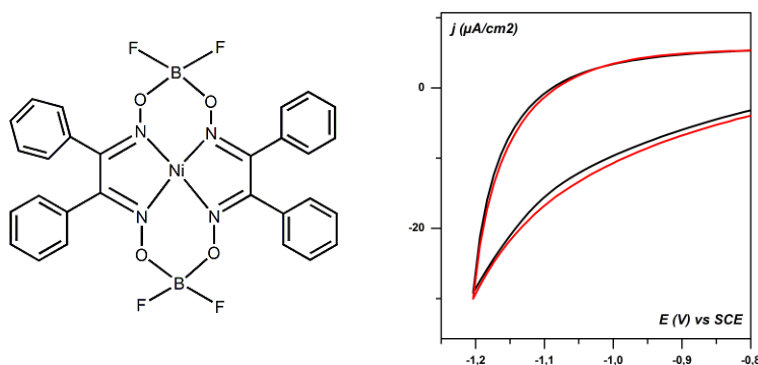


Figure 17 : Voltamogrammes cycliques dans l'eau à pH = 7 (0,1 M tampon phosphate). $v = 100$ mV/s, électrode de carbone vitreux (Surface = $0,07$ cm²) noir = électrode vierge ; rouge = électrode modifiée après électrolyse du complexe [7].

On obtient un voltamogramme superposable à celui obtenu avec une électrode de carbone vierge laissant penser qu'il n'y a pas eu de dépôt. Nous avons tout de même réalisé une électrolyse sur plaque de carbone que nous avons caractérisé en MEB/EDX. La Figure 18 présente les images obtenues à différents grossissements par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail en électrolysant une solution du complexe [7] dans le diméthylformamide en présence d'acide perchlorique.

3.3.2.2. Caractérisation du dépôt par EDX/MEB.

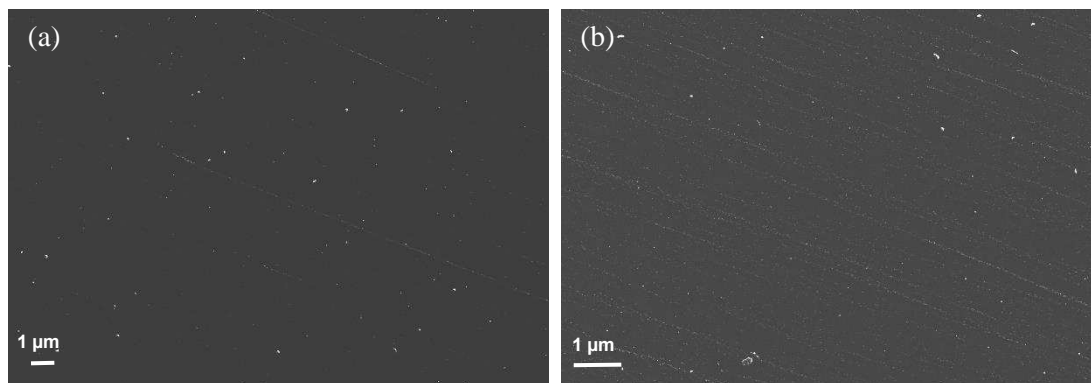


Figure 18 : Images MEB à différents grossissements d'une électrode en carbone vitreux après électrolyse de 2 mM de complexe [7] en présence de 18 mM d' HClO_4 à $E = -0,5\text{V vs SCE}$ pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide.

Les images MEB montrent que très peu de particules de petites tailles se sont formées sur la surface de l'électrode. La faible quantité de matière n'a pas permis de détecter les éléments chimiques présents par EDX. Nous avons envisagé deux explications possibles quant au fait qu'aucun dépôt n'est observé dans ces conditions. Soit la nature des groupements présents sur les ligands glyoximes jouent un rôle majeur dans l'électrodéposition et la nature du ligand glyoxime (dmg ou dpq) influence directement sur la nature du dépôt. Soit un potentiel plus réducteur est requis pour donner lieu à une électrodéposition et ce potentiel n'a pas été atteint lors du dépôt effectué avec le complexe [7].

Pour lever cette incertitude, l'expérience a été répétée en électrolysant une solution du complexe [7] à $-0,8\text{V vs ECS}$, potentiel précédemment choisi pour l'électrodéposition du complexe [8].

3.3.2.3. Activité catalytique en phase hétérogène (nouvelles conditions)

La surface d'une électrode à disque de carbone vitreux a été modifiée par électrolyse d'une solution de [7] dans le DMF (2 mmol/L) en présence de 9 équivalents d'acide perchlorique à $-0,8\text{ V vs ECS}$.

La Figure 19 présente le voltamogramme obtenu avec une électrode en carbone vitreux vierge (courbe noire), avec une électrode modifiée après une microélectrolyse du complexe [7] (courbe rouge) à $E = -0,8\text{ V vs ECS}$.

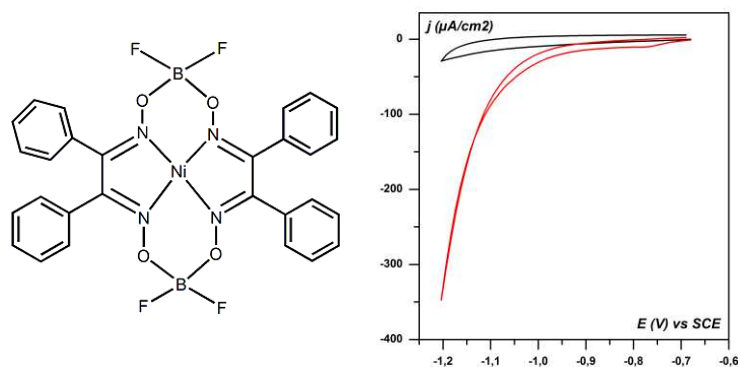


Figure 19 : Voltammogrammes cycliques dans l'eau à pH = 7 (0,1 M tampon phosphate). $v = 100 \text{ mV/s}$, électrode de carbone vitreux (Surface = $0,07 \text{ cm}^2$) noir = électrode vierge ; rouge = électrode modifiée après électrolyse du complexe [7].

On obtient à présent une densité de courant intéressante de 350 mA/cm^2 à $-1,2 \text{ V}$ (vs ECS) comme dans le cas du complexe [8]. Il semblerait donc qu'il n'y ait pas d'influence du ligand sur l'activité à potentiel d'électrodéposition égal. Qu'en est-il de l'influence du ligand sur la nature du dépôt ?

3.3.2.4. Caractérisation du dépôt catalytique par EDX/MEB.

La Figure 20 présente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail en électrolysant une solution du complexe [7] dans le diméthylformamide en présence d'acide perchlorique.

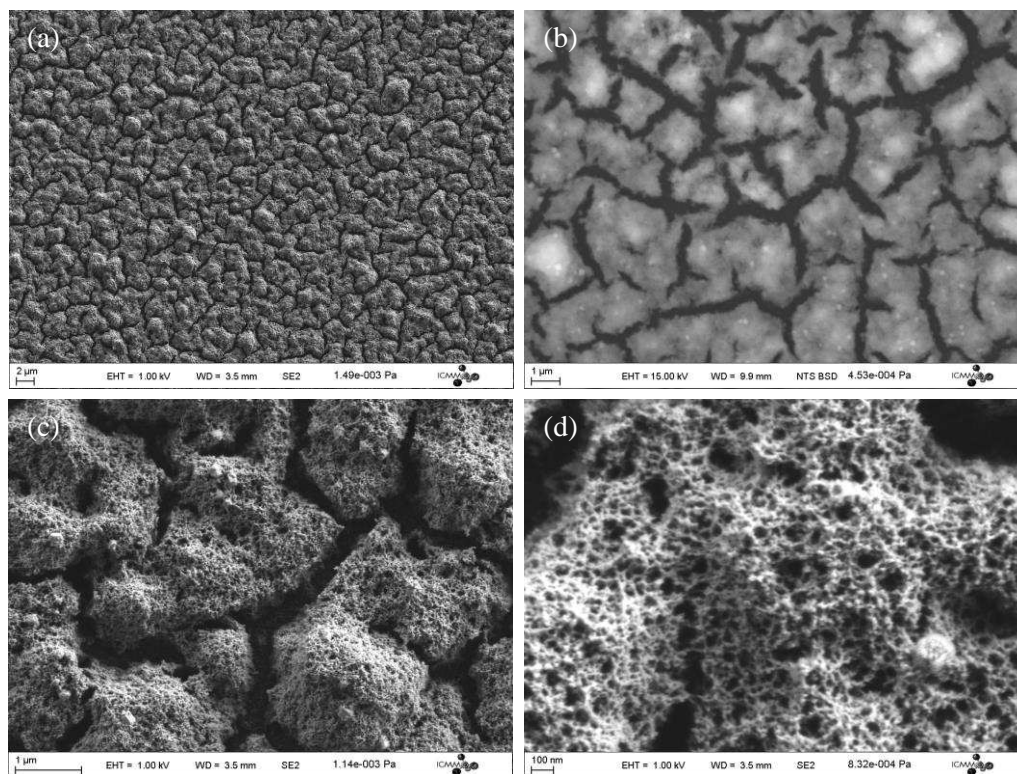


Figure 20 : Images MEB à différents grossissements d'une électrode en carbone vitreux après électrolyse de 0,3 mM de complexe [7] en présence de 3 mM d' HClO_4 à $E = -0,8\text{V}$ vs ECS pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide.

L'image (a) de la Figure 20 présente une vue globale du dépôt obtenu. Celui-ci se présente sous forme de couche recouvrant la surface de carbone. L'image (b) a été obtenue à plus fort grossissement et à l'aide d'un détecteur plus sensible. Ceci nous permet d'observer de nouveaux contrastes et de distinguer ainsi la présence de petites particules au sein de ce dépôt. Nous soupçonnons que ces particules, enfouies sous une couche amorphe, sont principalement constituées de nickel. Ces dernières sont également observables sur les images (c) et (d) par différence de relief. La sensibilité limitée de l'analyse EDX (Figure 20) ne nous permet pas de différencier la composition de la couche amorphe de celle des particules présentes en son sein mais permet de décrire la composition de la surface lorsque le faisceau est focalisé sur le dépôt.

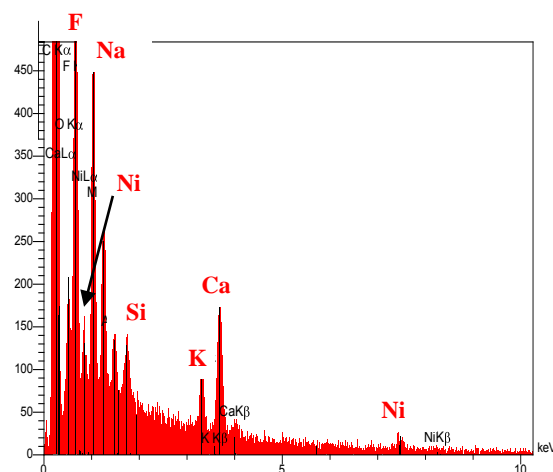


Figure 21 : Spectre EDX/MEB d'une électrode modifiée par électrolyse de 2 mM de complexe [7] en présence de 18 mM d' HClO_4 à $E = -0,8 \text{ V}$ vs ECS pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide.

L'analyse EDX présentée sur la Figure 21 montre que le dépôt est composé de fluor et également d'éléments chimiques provenant de l'électrolyte support utilisé. On observe également que le dépôt a été contaminé (Si, Ca, K) lors de l'électrolyse, probablement par le matériel d'électrolyse. Par manque de temps, cette expérience n'a malheureusement pas encore pu être reproduite.

3.3.3 *Activité catalytique en phase hétérogène et caractérisation d'un dépôt avec un sel de nickel.*

3.3.3.1. **Activité catalytique en phase hétérogène**

Nous avons précédemment comparé le dépôt obtenu avec nos complexes de cobalt avec celui obtenu avec un sel de cobalt. De la même façon, nous avons effectué une expérience de contrôle dans le cas du nickel en utilisant le sel de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La surface d'une électrode à disque de carbone vitreux a été modifiée par électrolyse d'une solution de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le DMF (2 mmol/L) en présence de 9 équivalents d'acide perchlorique à $-0,8 \text{ V}$ (vs ECS).

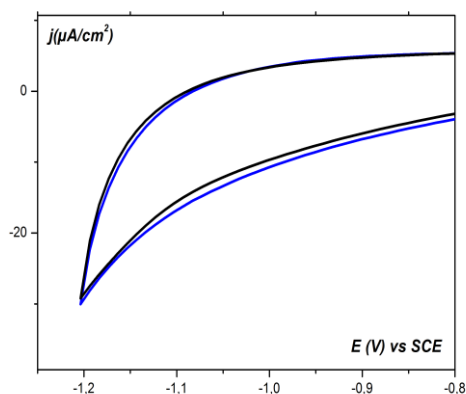


Figure 22 : Voltammogrammes cycliques dans l'eau à pH = 7 (0,1 M tampon phosphate). $v = 100 \text{ mV/s}$, électrode de carbone vitreux (Surface = $0,07 \text{ cm}^2$) noir = électrode vierge ; bleu = électrode modifiée après électrolyse du chlorure de cobalt.

L'activité catalytique dans la solution aqueuse à pH = 7 de l'électrode de travail ainsi modifiée est inexistante. Nous pouvons donc supposer qu'il ne se forme aucun dépôt au cours de cette électrolyse.

3.3.3.2. Caractérisation des dépôts catalytiques par EDX/MEB.

La Figure 23 présente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage de l'électrode de travail en électrolysant une solution de chlorure de nickel dans le diméthylformamide en présence d'acide perchlorique.

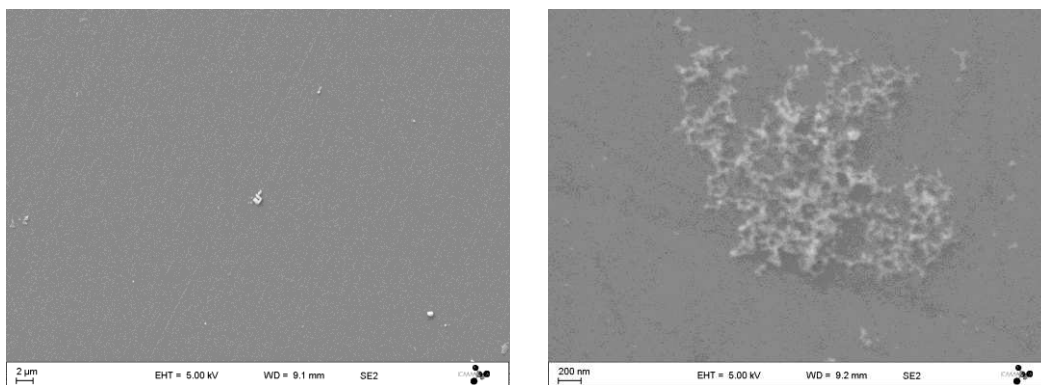


Figure 23 : Images MEB à différents grossissements d'une électrode en carbone vitreux après électrolyse de 0,3 mM de chlorure de nickel en présence de 3 mM d' HClO_4 à $E = -0,8\text{V}$ vs ECS pendant 16 heures. Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 , Diméthylformamide.

On observe de très rares particules à la surface de l'électrode et l'analyse EDX n'as pas permis d'identifier d'éléments chimiques dans ces particules.

3.3.3 Conclusion

Les deux dépôts obtenus avec les complexes [7] et [8] confirment l'influence majeure de la nature des ligands sur la nature des dépôts obtenus par électrodéposition. Si nous ne sommes pas encore en mesure de conclure quant à leur influence sur le potentiel requis pour l'électrodéposition, il est clair qu'ils permettent d'accéder à des performances catalytiques intéressantes. Contrairement aux sels de cobalt connus pour être des précurseurs de nanoparticules par électrodéposition, c'est la première fois que des complexes de nickels sont identifiés comme précurseurs de nanoparticules actives en réduction des protons. Ici encore le cortège organique a une influence sur la nature et l'activité des nanoparticules obtenues.

3.4 Conclusion

Les études présentées dans ce chapitre montrent que les complexes de la famille des tris(glyoxime)cobalt [1] et [4] et des bis(glyoxime)nickel [7] et [8] en condition d'électrolyse en solvant non aqueux en présence d'acide perchlorique conduisent à une électrodéposition de nanoparticules métalliques. Celles-ci présentent une activité catalytique dans l'eau à pH = 7 à -1,1 V *vs* ECS. Les deux dépôts obtenus avec les complexes tris(glyoxime)cobalt présentent des particules de morphologies différentes aux propriétés catalytiques différentes. Ceci rend compte de l'influence de l'environnement chimique du complexe sur la nature des dépôts obtenus. En comparant les conditions de dépôts des complexes [1] et [4], plusieurs paramètres peuvent être à l'origine des différences observées : la nature du solvant utilisé pour l'électrolyse et le potentiel auquel est effectuée l'électrolyse. La différence d'activité des deux dépôts peut quant-à elle être expliquée par différentes caractéristiques : la taille des particules, la densité de particules recouvrant l'électrode et la quantité de cobalt dans les nanoparticules.

L'étude des complexes de nickel [7] et [8] a permis d'obtenir des dépôts catalytiques dont les propriétés catalytiques sont bien supérieures à celles obtenues avec les complexes de cobalt. L'influence du potentiel d'électrolyse a été étudiée dans le cas du complexe [7] et montre qu'un potentiel suffisamment réducteur est requis pour l'électrodéposition d'un dépôt catalytique. En effet, si un dépôt catalytique est obtenu avec le complexe [8] en électrolysant après la première vague de réduction, aucun dépôt n'est observé avec le complexe [7] en électrolysant après la première vague de réduction de ce complexe. Il est nécessaire d'appliquer un potentiel supérieur (-0,8V *vs* ECS) afin d'observer une électrodéposition. Même en appliquant un même potentiel, la nature des dépôts obtenus avec les complexes [7] et [8] est différente.

Afin d'évaluer l'efficacité de nos catalyseurs, nous avons réalisé jusqu'ici des comparaisons qualitatives en relevant la densité de courant obtenue pour un potentiel donné. Pour avoir une idée

précise de leur efficacité et pouvoir les comparer aux autres catalyseurs décrits dans la littérature, il faudrait mesurer la quantité de dihydrogène produit pour en déduire le TON de ces catalyseurs. La valeur du TON d'un catalyseur nécessite toutefois de connaître la quantité de matière de catalyseur actif. Les techniques de caractérisation employées (EDX/MEB) ne permettent pas une telle mesure. Nous projetons cependant de déterminer la quantité de cobalt présent dans les dépôts par Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS). Ceci ne nous permettra cependant pas d'accéder aux nombres de sites catalytiques réellement actifs. Il sera donc nécessaire, pour les électrodes modifiées les plus performantes, d'analyser la nature exacte des nanoparticules. L'analyse globale par XPS pourra nous permettre dans un premier temps une quantification des ratios élémentaires (Co, N, B, C). Mais seule l'utilisation de techniques locales performantes permettront de conclure quant-à la nature des catalyseurs générés. Une analyse par spectromicroscopie infrarouge (AFM-IR) permettrait de révéler la présence d'une coquille organique en périphérie des catalyseurs. Par ailleurs, si le transfert de ces objets sur des grilles adaptées s'avère réalisable, l'analyse par Microscopie Electronique en Transmission (MET) permettrait également d'accéder à des informations structurales (hautes résolution) et chimiques (cartographie élémentaire par STEM-EELS) importantes pour une compréhension fine de l'activité catalytique. Ces analyses sont toutefois délicates car il faudra éviter tout problème d'oxydation lors du transfert d'échantillon.

Références

- (1) Anxolabéhère-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Nowak, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6104.
- (2) Yujie Sun, J. P. B., Nicholas A. Piro, Ming Lee Tang, Jeffrey R. Long.; Chang, a. C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9212.
- (3) Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. *Science* **2007**, *317*, 100.
- (4) Merki, D.; Hu, X. *Ener. & Envir. Sci.* **2011**, *4*, 3878.
- (5) Reece, S. Y.; Hamel, J. A.; Sung, K.; Jarvi, T. D.; Esswein, A. J.; Pijpers, J. J. H.; Nocera, D. G. *Science* **2011**, *334*, 645.
- (6) McKone, J. R.; Warren, E. L.; Bierman, M. J.; Boettcher, S. W.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S.; Gray, H. B. *Ener. & Envir. Sci.* **2011**, *4*, 3573.
- (7) Cobo, S.; Heidkamp, J.; Jacques, P.-A.; Fize, J.; Fourmond, V.; Guetaz, L.; Jusselme, B.; Ivanova, V.; Dau, H.; Palacin, S.; Fontecave, M.; Artero, V. *Nat Mater* **2012**, *11*, 802.
- (8) Bigi, J. P.; Hanna, T. E.; Harman, W. H.; Chang, A.; Chang, C. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 958.
- (9) Karunadasa, H. I.; Chang, C. J.; Long, J. R. *Nature* **2010**, *464*, 1329.
- (10) Bernhardt, P. V. *Inorg Chem* **1999**, *38*, 5086.
- (11) Xile Hu, B. M. C., Bruce S. Brunschwig, Nathan S. Lewis and Jonas C. Peters *Chem Comm* **2005**, 4723.
- (12) Hu, X.; Brunschwig, B. S.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8988.
- (13) Baffert, C.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1817.
- (14) Nippe, M.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; Zee, D. Z.; Olaiya, B. S.; Head-Gordon, M.; Chang, C. J.; Castellano, F. N.; Long, J. R. *Chemical Science* **2013**, *4*, 3934.
- (15) Kanan, M. W.; Nocera, D. G. *Science* **2008**, *321*, 1072.
- (16) Jacques, P. A.; Artero, V.; Pecaut, J.; Fontecave, M. *PNAS* **2009**, *106*, 20627.
- (17) Pantani, O.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A.; Millet, P. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 54.

Chapitre IV :
Synthèse de réseaux moléculaires,
vers la catalyse hétérogène

Table des matières

4.1	Introduction.....	96
4.2	Synthèse de MOFs à base de zirconium.....	100
4.2.1	Etude préliminaire de la stabilité du complexe [3] en condition solvothermale.	103
4.2.2	Synthèse de MOFs de type UIO-66 par voie combinatoire.	105
4.2.2.1.	Synthèse combinatoire à partir du complexe [3].	106
4.2.2.2.	Synthèse combinatoire à partir du complexe [4].	110
4.2.2.3.	Synthèse combinatoire à partir du complexe [4], approche par modulation et influence d'une base.	115
4.3	Synthèse de MOFs à base de Cadmium en conditions douces.....	117
4.3.1	Synthèse en conditions douces en étuve	118
4.3.2	Synthèse par diffusion lente	119
4.4	Conclusion	120
	Références.....	122

4.1 Introduction

Les MOFs (Metal Organic Frameworks), qui font partie des polymères de coordination sont des solides hybrides poreux formés par un arrangement périodique d'entités polynucléaires (ou clusters) liées par des ligands organiques polydentés pontants. Le grand avantage des MOFs est qu'ils offrent la possibilité de moduler leurs propriétés à l'échelle moléculaire.¹⁻³ Ces matériaux ont ainsi été largement exploités dans les domaines du stockage et de la séparation de gaz,^{4,5} de la vectorisation des médicaments,⁶ des capteurs chimiques,⁷ de l'imagerie médicale... Par ailleurs, la possibilité d'incorporer des groupements fonctionnels au sein de ces édifices fait également des MOFs d'excellents candidats pour la catalyse hétérogène.⁸⁻¹¹ Divers avantages peuvent être relevés :

- L'immobilisation d'un catalyseur moléculaire au sein d'un réseau MOF permet d'obtenir une structure dans laquelle les sites catalytiques sont répartis de façon uniforme et la présence de canaux confère au composé une sélectivité de taille, de forme... pour la réaction catalytique.
- Le confinement de la réaction peut induire une réactivité exaltée
- La diffusion du substrat au sein des pores est facilitée et la sélectivité peut-être ajustée par la taille et la forme des pores.
- L'évacuation de gaz (réduction des protons en H₂) est facilitée.
- Le recyclage du catalyseur est également un atout pour son utilisation à grande échelle.
- Des réactions tandem peuvent être envisagées.
- Enfin, la structure poreuse des MOFs offrent pour la catalyse un grand nombre de sites catalytiques accessibles comparé aux autres systèmes.^{8,12}

Ainsi, de nombreuses structures MOFs incorporant un catalyseur moléculaire (ou un précatalyseur) au sein du réseau ont été mises au point.¹³⁻¹⁵ Lin *et col.* ont mis au point un MOF à base de zinc incluant des complexes de salen pour la catalyse asymétrique de la réaction d'époxydation d'alcènes (Figure 1).

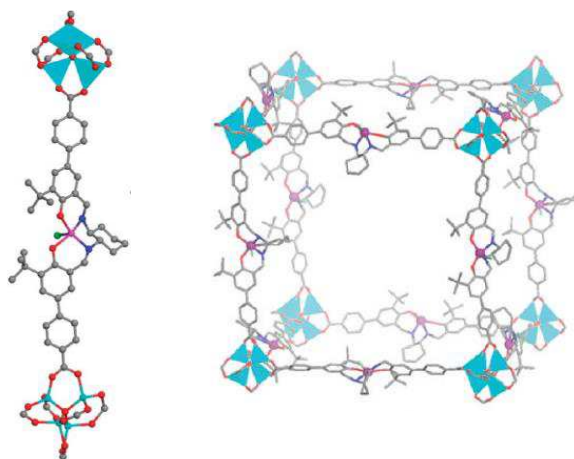


Figure 1 : Structure MOFs composée des complexes de manganèse dérivés du salen connectés aux clusters de zinc $[Zn_4O(carboxylate)_6]$.

L'immobilisation du complexe de salen au sein du réseau a abouti à un catalyseur hétérogène efficace avec des taux de conversion et une sélectivité qui varient selon les structures isoréticulaires obtenues. En effet, certaines structures tridimensionnelles peuvent servir de base pour développer des séries de réseaux iso réticulaires (IRMOF). Il est ainsi possible d'aboutir à des séries de réseaux présentant la même topologie mais avec des ligands de longueurs différentes. La structure MOF-5 à base de clusters de zinc est un exemple typique de réseau isoréticulaire ¹⁶ (Figure 2).

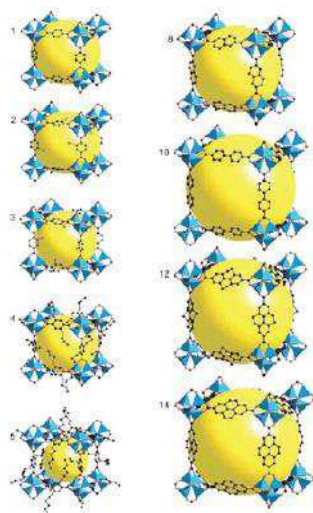


Figure 2 : Exemple de réseaux isoréticulaires basés sur la structure MOF-5

Nous avons donc entrepris d'intégrer des complexes moléculaires tels que les clathrochélates de cobalt au sein de structures MOFs dans le but d'aboutir à un matériau plus robuste et insoluble pour la

catalyse de réduction des protons. Cette approche présente également l'avantage de combiner les propriétés de plusieurs sites métalliques où les complexes seraient confinés au sein d'un réseau poreux, mimant ainsi d'une certaine façon le comportement catalytique des enzymes. Récemment, une structure de type MOF à base de POM (polyoxométalate) de zinc et de molybdène a montré une activité catalytique très intéressante envers la réduction des protons avec une stabilité remarquable à $\text{pH} = 1$. La valeur du TON reporté est de 12 000 après 5 heures et la réduction des protons se produit à un potentiel plus positif que dans le cas du platine ($-0,15 \text{ V vs ECS}$)¹⁷.

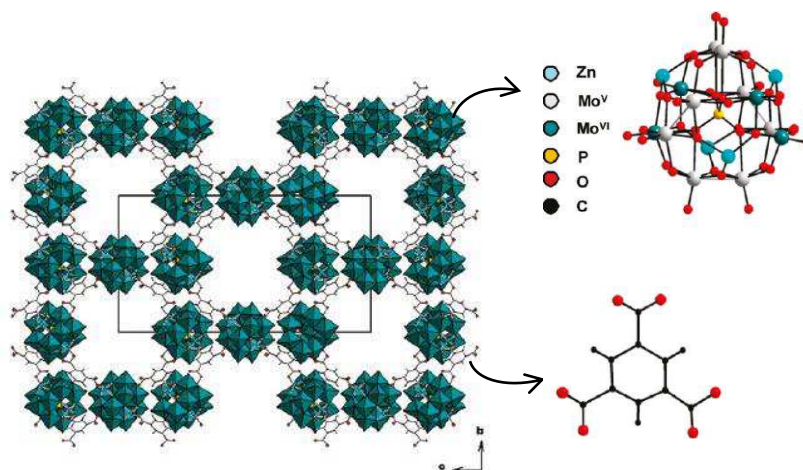


Figure 3 : Structure du MOF à base de POM de zinc et de molybdène.

La synthèse de MOFs peut-être réalisée en phase liquide en conditions douces ou plus fréquemment en conditions solvothermales. Un des grands défis de ce domaine est de modifier leur composition chimique et les dimensions moléculaires sans altérer la topologie originelle. Durant ces dix dernières années, d'importants progrès ont été réalisés et nous sommes aujourd'hui capables de synthétiser des structures poreuses sur mesure au sein desquelles la taille des pores et les fonctionnalités peuvent être choisies. Nous avons alors envisagé d'intégrer des complexes clathrochélates au sein de structure MOFs dont la topologie a été décrite.

L'objectif poursuivi dans ce chapitre est d'intégrer les complexes tris-cobaltglyoxime au sein de polymères de coordination. Cette stratégie vise à améliorer leur stabilité et leurs propriétés à l'état moléculaire. Cela permettra notamment d'optimiser l'accessibilité aux sites catalytiques en phase hétérogène et à assurer l'évacuation de l'hydrogène sans altérer le dépôt. Cependant, dans le cas où ces complexes se comporteraient comme des pré-catalyseurs (Chapitre 3), l'altération du polymère de coordination en condition d'électrolyse acide pourrait aboutir à de nouvelles espèces catalytiques issues de la combinaison de deux ions métalliques au sein d'une structure tridimensionnelle.

Nous avons envisagé deux voies pour la réalisation d'un tel édifice : la première consiste à utiliser un complexe tris(glyoxime)cobalt modifié par une fonction coordinante et à connecter ces fonctions par de petits clusters métalliques pour former un polymère à une ou plusieurs dimensions (voie 1, Schéma 1). La seconde voie consiste à connecter les complexes tris(glyoxime)cobalt $[\text{Co}(\text{dRg})(\text{dRgH})_2]$ entre eux directement par un ion métallique (voie 2, Schéma 1). Nous présenterons dans ce chapitre les démarches suivies pour la synthèse de réseaux de coordination selon la voie 1.

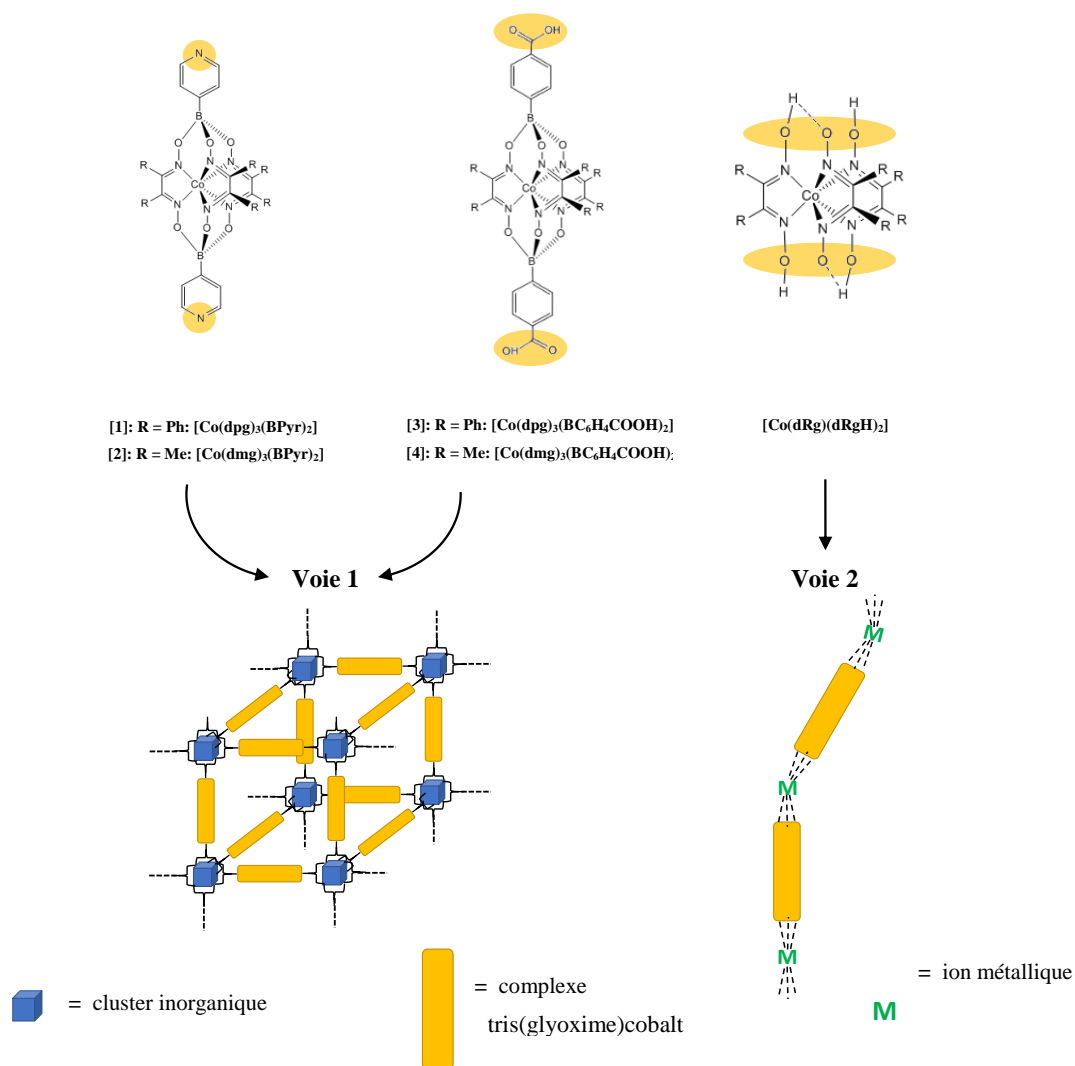


Schéma 1 : Représentation schématique des réseaux moléculaires envisagés avec les complexes tris(glyoxime)cobalt selon la voie (1) et la voie (2).

Au cours de ces travaux de thèse, en 2013, plusieurs structures tridimensionnelles hybrides à base de zinc et de rhénium, incluant des complexes clathrochélates de fer fonctionnalisés par des groupements pyridine ont été décrites dans la littérature¹⁸ (Figure 4).

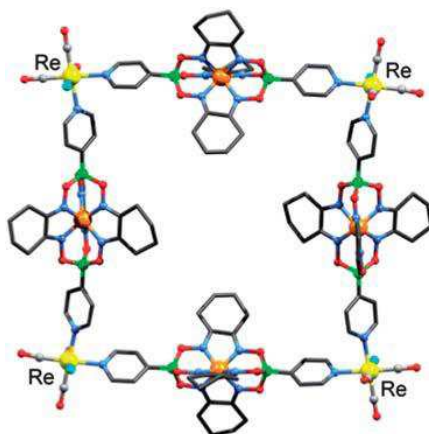


Figure 4 : Structure moléculaire du réseau bidimensionnel incluant des clathrochélates de fer fonctionnalisés par des groupements pyridine et connectés entre eux par des complexes de rhénium.

Dans l'optique de futures applications en catalyse de réduction des protons, nous nous étions orientés vers la synthèse de MOFs particulièrement robustes comme la phase UIO-66 à base de zirconium. Nous présentons dans la première partie de ce chapitre la démarche suivie pour la synthèse de structures MOFs de type UIO-66 intégrant les complexes [3] et [4]. La seconde partie décrit la démarche suivie pour la synthèse de MOFs à base de cadmium intégrant les complexes [1] et [4] en conditions plus douces.

4.2 Synthèse de MOFs à base de zirconium

Si les MOFs offrent de larges possibilités en matière de structure et de fonctionnalisation, leur principale faiblesse est leur stabilité en milieu aqueux.¹⁹ Les applications en catalyse de réduction des protons auxquelles se destinent nos composés nous imposent de nous orienter vers une structure particulièrement robuste en milieu aqueux et à pH acide. Ce cahier des charges limite le nombre de structures en particulier celles à partir d'ions divalents labiles. Les MOFs à base de zirconium (IV) de type UIO-66 reportés par Cavka *et col.* possèdent une stabilité remarquable en milieu aqueux²⁰. Dans la structure UIO-66, les clusters inorganiques sont constitués d'octaèdres $Zr^{IV}_6O_4(OH)_4$ connectés à des ligands 1,4-benzène-dicarboxylate (BDC) selon une coordinence 12 (Figure 5). Il est cependant possible de reproduire cette structure en remplaçant le ligand BDC par le 4,4-biphényle dicarboxylate (BPDC) (Figure 2-b) ou encore le terphényle dicarboxylate (TPBC) (Figure 2-c) donnant lieu respectivement aux phases isoréticulaires UIO-67 et UIO-68.

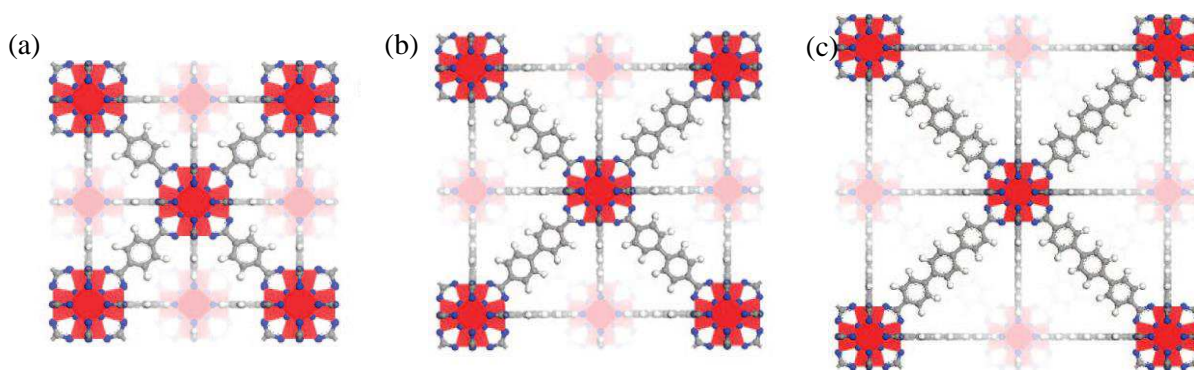


Figure 5 : MOF à base de zirconium de type UIO-66 comprenant le ligand-espaceur BDC (a), MOF à base de zirconium de type UIO-67 comprenant le ligand-espaceur BPDC (b), MOF à base de zirconium de type UIO-68 comprenant le ligand-espaceur TPDC (c), les atomes de zirconium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont représentés en bleu, rouge, gris et blanc, respectivement.

Cette série de MOFs possède une large surface spécifique et une très grande stabilité, indépendamment du ligand mis en jeu. Cette stabilité remarquable est liée à la haute coordinance du cluster de zirconium connecté 12 fois aux octaèdres voisins (Figure 6).

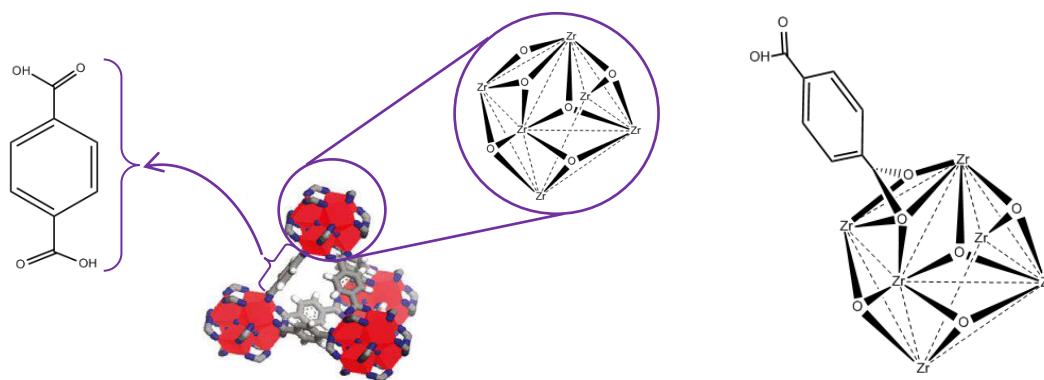


Figure 6 : Représentation d'une cage tétraédrique formée par l'assemblage de 4 clusters octaédriques de zirconium et 6 ligands BDC (gauche), mode de coordination du ligand BDC avec le cluster octaédrique de zirconium (droite).

Il a été démontré par ailleurs que lorsque qu'un assemblage cluster/ligand a été établi, il est possible moduler la taille des pores par des ligands-espaceurs de tailles différentes. Cette propriété est illustrée par de nombreux exemples dans la littérature ²¹. Nous avons ainsi choisi d'intégrer les complexes [3] et [4] comportant deux fonctions acide carboxylique dans la structure UIO-66 (Figure 7).

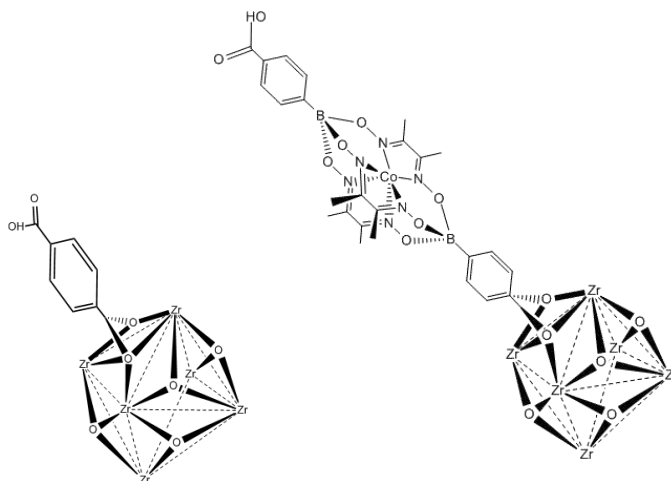


Figure 7 : mode de coordination envisagé du complexe-espacer [4] avec le cluster octaédrique de zirconium.

Nous souhaitons ainsi synthétiser un MOF de structure type UIO-66 dont le diagramme de poudre obtenu par DRX est présentée sur la Figure 8. La longueur du complexe [4] engagé dans nos synthèses devrait aboutir à un paramètre de maille élevé caractérisé en DRX par un pic de diffraction à bas angles autour de 4° en 2θ .

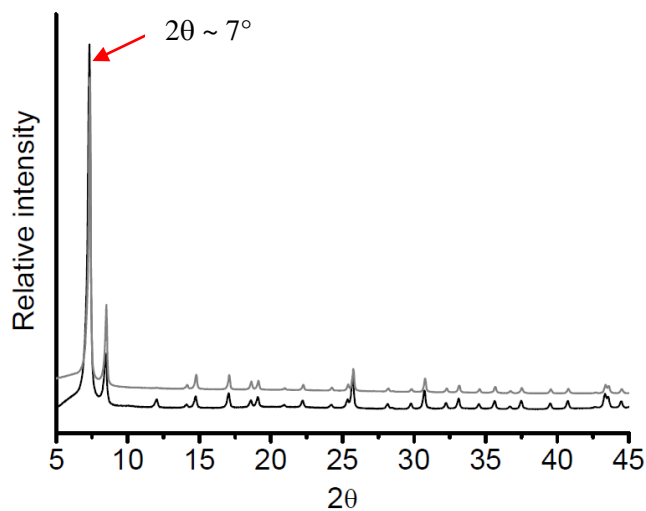


Figure 8 : Diagramme de poudre obtenu de la structure UIO-66 (espacer = BDC) après synthèse (noir), après désolvatation (gris).

4.2.1 *Etude préliminaire de la stabilité du complexe [3] en condition solvothermale.*

Afin d'estimer la stabilité du complexe [3] dans les conditions de pression et de température imposées dans la synthèse par voie solvothermale, un essai a d'abord été réalisé au laboratoire en conditions proches mais moins drastiques en pilulier.

Protocole de synthèse

Pour simplifier les notations, le complexe [3] sous forme de poudre sera noté à présent [3]_poudre. La synthèse a été réalisée dans un pilulier en étuve avec du chlorure de zirconium(IV) comme source métallique et le complexe [3] comme ligand. Un mélange avec un ratio molaire Zr^{4+} /complexe [3] de 1 :1 dans du DMF a été chauffé à 120°C pendant 24 heures. La poudre orangée obtenue est ensuite filtrée, lavée 3 fois au DMF puis séchée à l'étuve à 150°C. Afin de faciliter la lecture de ce manuscrit, la poudre obtenue à l'issue de la synthèse sera appelée par la suite [3]_Zr_DMF_120.

Caractérisation par MET

La Figure 9 présente les clichés MEB obtenus sur la poudre orangée [3]_Zr_DMF_120 après filtration, lavage au DMF et séchage.

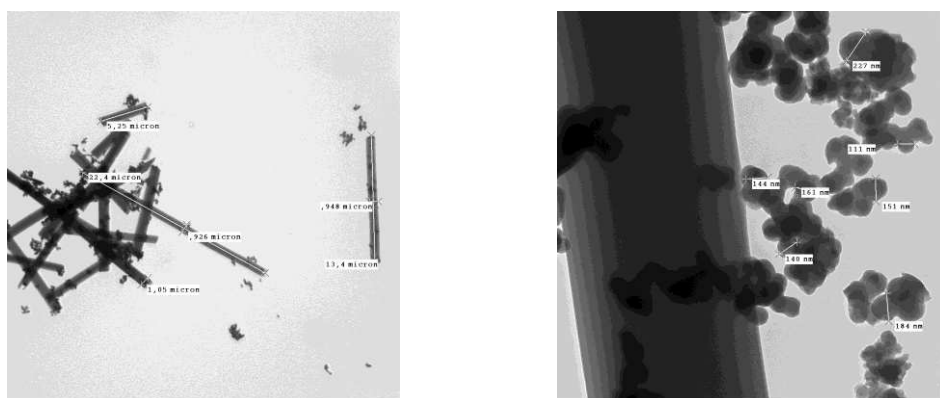


Figure 9: Image de Microscopie Electronique en Transmission représentative du composé [3]_Zr_DMF_120.

Les clichés MET montrent que la poudre [3]_Zr_DMF_120 obtenue est composée d'un mélange d'une phase cristalline et de nanoparticules amorphes. La phase cristalline se présente sous forme de longs bâtonnets d'une dizaine de microns de longueur et environ 1 micron de largeur. L'analyse chimique par EDX montre que le mélange est composé de 70% de zirconium et 30% de cobalt. Afin d'étudier la cristallinité du mélange, nous avons poursuivi par une analyse par diffraction des rayons X.

Caractérisation par DRX

La Figure 10 présente les diagrammes de poudre obtenus par DRX sur la poudre orangée après lavage au DMF.

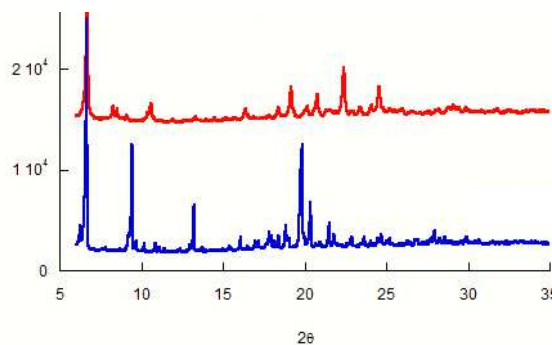


Figure 10 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le diméthylformamide après 24 heures à 120°C: poudre de complexe [3] seul (bleu), poudre de [Zr/[3]-DMF-120] (rouge).

Les diffractogrammes présentés sur la Figure 10 montrent qu'une phase cristalline ne correspondant pas à celle du complexe [3] est présente dans le composé [3]_Zr_DMF_120. Afin de s'assurer que cette phase contient effectivement du zirconium et du complexe [3] comme l'indique l'analyse EDX, nous avons soumis le complexe [3] seul aux mêmes conditions que celles utilisées pour la synthèse du composé [3]_Zr_DMF_120. Le composé obtenu sera noté [3]_DMF_120.

La Figure 11 présente les diffractogrammes [3]_poudre, [3]_Zr_DMF_120 et [3]_DMF_120.

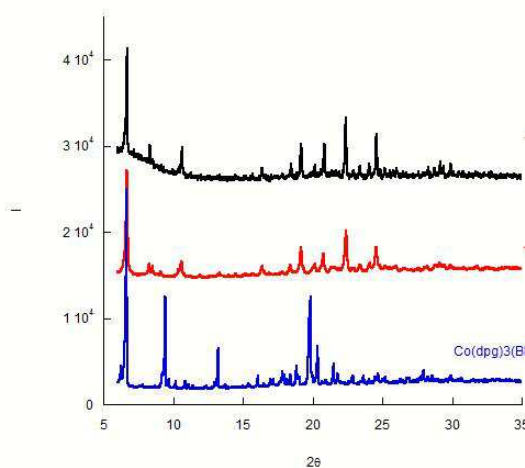


Figure 11 : Spectres de diffraction des rayons X des poudres obtenues dans le diméthylformamide après 24 heures à 120°C: [3]_poudre (bleu), [3]_Zr_DMF_120 (rouge), [3]_DMF_120 (noir).

Sur la Figure 11, on observe que les diffractogrammes rouge et noir sont identiques. Nous en concluons que bien que le composé [3]_Zr_DMF_120 contient une grande quantité de zirconium, cette dernière ne provient pas de la phase cristalline à structure bâtonnet observée en MET. Les bâtonnets sont attribués à une phase polymorphe du complexe [3] obtenu par recristallisation dans le DMF à 120°C. Cette phase sera notée par la suite [3]_DMF_120. Il n'est cependant pas exclu que les nanoparticules amorphes également présentes dans le mélange soit un composé hybride à base de zirconium et de complexe [3]. Cette étude préliminaire nous a permis de vérifier la stabilité du complexe [3] à 120°C dans le DMF. Nous allons à présent nous intéresser à la synthèse d'une phase de type UIO-66 avec le complexe [3] dans le rôle de ligand par voie solvothermale. Cette voie de synthèse permettant d'atteindre des pressions élevées au cours de la réaction, elle est particulièrement adaptée à la synthèse des phases de type UIO-66.

4.2.2 Synthèse de MOFs de type UIO-66 par voie combinatoire.

La découverte et l'optimisation de la synthèse de nouveaux composés poreux de type MOF sont fortement liées à l'exploration des paramètres expérimentaux (stœchiométrie, pH, solvant, température de réaction...). C'est ainsi que la synthèse à hauts débits appliquée à la synthèse solvothermale se révèle être une technique puissante pour étudier l'influence d'un large nombre de paramètres sur de courtes durées. L'avantage par rapport aux synthèses conventionnelles est que tous les composés sont synthétisés dans un même réacteur au même moment. Ils bénéficient donc de conditions expérimentales identiques. Ainsi, l'influence des paramètres étudiés peut être interprétée avec précision. De plus, cette technique de synthèse requiert de faibles quantités de composés de départ. Des synthèses combinatoires en conditions solvothermales ont ainsi été entreprises à l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles Saint Quentin en étroite collaboration avec l'équipe « Solides hybrides poreux » (Dr. Christian Serre, Dr. Thomas Devic). Leur système de synthèse combinatoire permet l'étude parallèle de 24 mélanges réactionnels à la fois, avec un volume de réaction allant jusqu'à 500 µL. Toutes les synthèses ont eu lieu dans un système adapté comprenant 24 réacteurs en téflon. La première technique de caractérisation adaptée à la synthèse en conditions solvothermales est l'identification des phases obtenue par diffraction des rayons X. Les résultats présentés s'appuient principalement sur cette technique couplée à la spectroscopie Infra-Rouge (IR).

4.2.2.1. Synthèse combinatoire à partir du complexe [3].

Protocole de synthèse :

Complexe utilisé : $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BPhCOOH})_2]$ (complexe [3]).

Le Schéma 2 présente le plan suivi pour la première grille de synthèses réalisée.

$$\gamma = n_{\text{HCl}}/n_{\text{Métal}}$$

$$\alpha = n_{\text{Complexe}}/n_{\text{Métal}}$$

	$\alpha = 1$			$\alpha = 2$		
	$\gamma = 0$	$\gamma = 1$	$\gamma = 2$	$\gamma = 0$	$\gamma = 1$	$\gamma = 2$
DMF						
DEF						
H ₂ O						
DMF/ MeOH						

Schéma 2 : Diagramme schématique suivi pour l'étude de l'influence de la nature du solvant, du pH et du ratio Complexe/Métal pour le système.

Typiquement, 18,7 mg ($\alpha = 1$) de complexe [3] sont introduits dans chacun des 24 réacteurs en téflon et 500 μl de DMF sont ajoutés. 4,2 mg de chlorure de zirconium(IV) sont ensuite ajoutés au mélange. Le bloc métallique contenant les 24 réacteurs est ensuite fermé de façon étanche et placé dans une étuve à 150 °C pendant 16 heures. Le bloc est ensuite refroidi à température ambiante et le contenu des 24 réacteurs est filtré sur un système de filtration adapté. Après lavage au DMF et séchage, les 24 poudres sont analysées par diffraction des rayons X.

Caractérisation par DRX.

La Figure 12 présente les 24 poudres obtenues après filtration et les phases identifiées pour chaque condition étudiée par DRX.

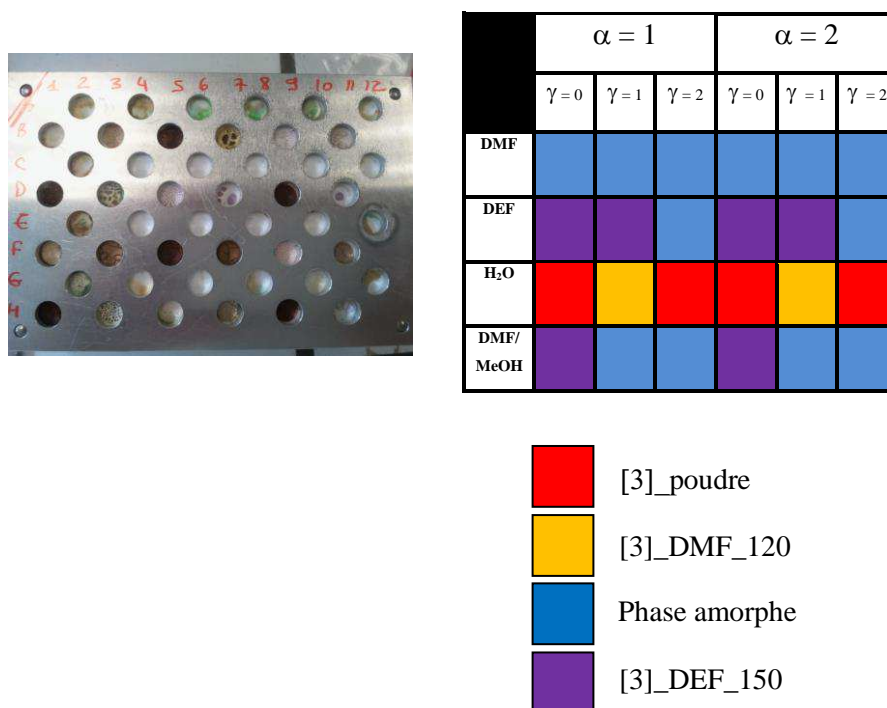


Figure 12 : Photographie représentant les 24 poudres obtenues à l'issue de la synthèse solvothermale après filtration (gauche) et diagramme schématisé des phases obtenues dans chaque réacteur (droite).

Les résultats obtenus sont résumés dans le diagramme de la Figure 12. On observe globalement une symétrie dans le tableau excluant une influence du paramètre α , ratio molaire entre le précurseur métallique et le complexe-ligand. Les résultats présentés dans la suite sont associés aux synthèses réalisées en conditions $\alpha=2$ et sont identiques à ceux obtenus en conditions $\alpha=1$. La phase recherchée en DRX est de type UIO-66 avec un paramètre de maille élevé caractérisé en DRX par un pic autour de $2\theta = 4^\circ$.

Les diagrammes de poudre obtenus par diffraction des rayons X issus des synthèses réalisées dans le DMF montrent que les structures sont amorphes. Afin de vérifier l'intégrité du complexe après réaction, une analyse de la poudre par spectroscopie infra-rouge a été réalisée. L'analyse montre que le complexe [3] a été détruit au cours de la réaction. Il apparaît donc que le complexe est instable dans les conditions solvothermales utilisées. Notons que les synthèses réalisées précédemment en étuve à 120°C avaient conduit à la formation de la phase polymorphe [3]_DMF_120 dans ce même solvant. Les diagrammes de poudre sont présentés en Annexe.

La Figure 13 présente les diffractogrammes obtenus pour les différentes conditions de synthèse réalisées dans le DEF. Afin de différencier la formation de phases hybrides à base de zirconium et de complexe [3] de la formation d'une phase polymorphe du complexe [3] dans le solvant d'étude, nous avons réalisé une synthèse de contrôle engageant le complexe [3] seul dans le solvant d'étude. La poudre obtenue est notée [3]_DEF_150.

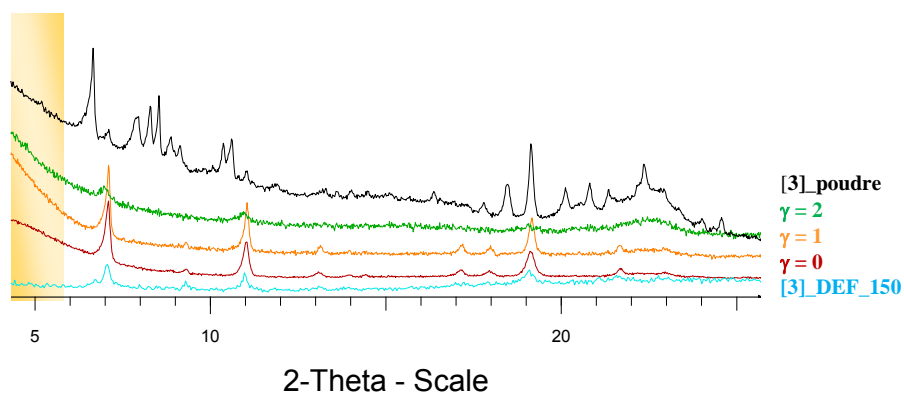


Figure 13 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le diéthylformamide : [3]_DEF_150 (turquoise), $\gamma = 0$ (brun), $\gamma = 1$ (orange), $\gamma = 2$ (vert), [3]_poudre (noire).

Les diagrammes de poudre des synthèses réalisées dans le DEF montrent la formation d'une nouvelle phase à pH neutre (brun) et en présence d'un équivalent d'acide (orange). Cette phase n'est plus visible à pH plus élevé (vert). En comparant avec le diagramme de poudre de [3]_DEF_150, on constate que cette nouvelle phase correspond à la phase polymorphe [3]_DEF_150. Nous sommes néanmoins en mesure de conclure que le DEF est un solvant plus adapté pour le complexe [3] en synthèse hydrothermale par rapport au DMF.

La Figure 13 présente les diffractogrammes obtenus pour les différentes conditions de synthèse réalisées dans l'eau.

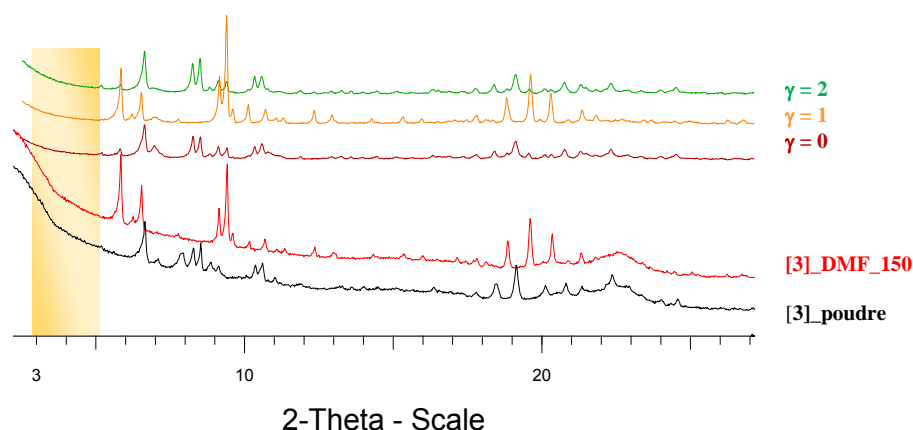


Figure 7 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans l'eau: [3]_poudre (noire), [3]_DMF_120 (rouge), $\gamma = 0$ (brun), $\gamma = 1$ (orange), $\gamma = 2$ (vert).

Lors des synthèses dans l'eau, on observe une phase identique pour $\gamma = 0$ et $\gamma = 2$. Après comparaison avec le diffractogramme de [3]_poudre (spectre noir), cette phase est identique et correspond donc à une partie de complexe [3] isolé sous forme de poudre. Pour $\gamma = 1$, le diffractogramme a été comparé à celui de [3]_DMF_120, on constate qu'ils sont identiques. Par conséquent, la phase obtenue pour $\gamma = 1$ correspond à la phase polymorphe [3]_DEF_150.

Les diffractogrammes des synthèses réalisées dans le mélange DEF/MeOH montrent la formation d'une nouvelle phase à pH neutre tandis que les deux composés obtenus en présence d'acide pour $\gamma = 1$ et $\gamma = 2$ sont amorphes. La phase observée à pH neutre correspond à la phase polymorphe [3]_DEF_150. Ainsi, la seule phase obtenue dans le mélange DMF/MeOH correspond à nouveau à une phase polymorphe du complexe [3] isolé. Les diagrammes de poudre sont présentés en Annexe.

Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge

Les spectres IR des poudres obtenues sont présentés sur la Figure 14. L'analyse des poudres obtenues à l'issue de la synthèse solvothermale ont confirmé l'instabilité du complexe [3] dans le DMF. Cependant, les poudres obtenues dans le DEF et dans le mélange DMF/MeOH dans lesquelles a été identifiée la phase [3]_DEF_150 en DRX (spectres bleus, Figure 14) montrent que des changements se sont produits. La bande associée à la vibration asymétrique d'élongation de la liaison C=O $\nu_{C=O}$ du complexe caractéristique de la fonction acide carboxylique autour de 1700 cm^{-1} et la bande associée à la déformation de la liaison OH δ_{OH} autour de 930 cm^{-1} également caractéristique de la fonction acide sont fortement modifiées. Ce résultat tend à démontrer que le complexe [3] est coordonné par sa

fonction acide carboxylique dans la phase [3]_DEF_150 formant des chaînes unidimensionnelles. Les phases [3]_poudre ($\gamma=0$) et [3]_DMF_120 ($\gamma=1$) obtenues dans l'eau montrent que le complexe a conservé son état initial.

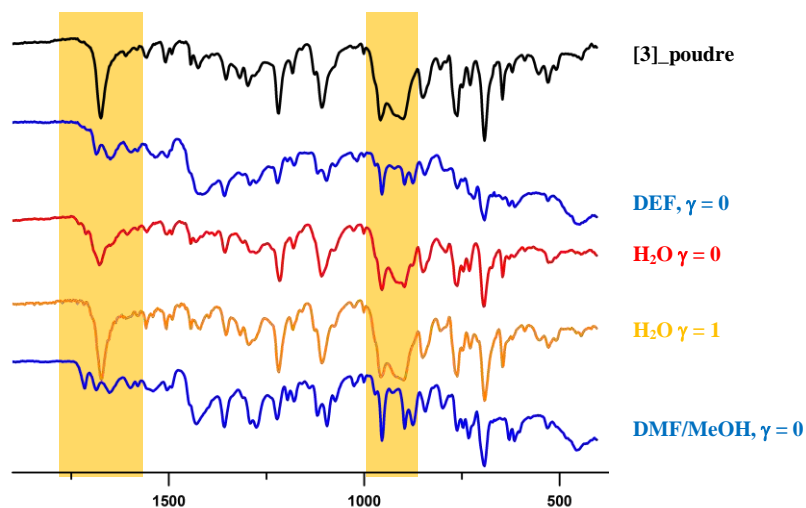


Figure 14 : Spectres Infra-Rouge des poudres obtenues à l'issue de la synthèse comparés au spectre du complexe [3]

Conclusion : Cette première étude montre que la stabilité du complexe [3] en conditions solvothermales est fonction de la nature du solvant ainsi que du pH. Dans le DMF, le complexe [3] est instable et n'est plus identifiable après réaction. Dans les trois autres solvants testés, nous avons obtenus les phases polymorphes [3]_DMF_120 et [3]_DEF_150. Nous constatons donc une faible réactivité du complexe [3]. Cette faible réactivité nous pousse à employer des conditions de synthèses drastiques qui conduisent dans certain cas à la destruction du complexe-ligand. Le complexe [3] possédant une structure très volumineuse due à la présence des six groupements phényles sur le cortège organique, nous avons par la suite choisi d'étudier la stabilité et la réactivité du complexe [4] présentant des substituants méthylés dans les mêmes conditions de synthèse.

4.2.2.2. Synthèse combinatoire à partir du complexe [4].

Nous avons donc reproduit la grille de synthèse décrite dans le Schéma 2 en remplaçant le complexe [3] par le complexe [4].

Protocole de synthèse :

Comme lors de l'étude précédente, la phase correspondant au complexe [4] sous forme de poudre sera notée [4]_poudre. De la même façon que précédemment, une synthèse de contrôle engageant le complexe [4] seul dans le solvant d'étude a été réalisée.

Typiquement, 12 mg ($\alpha = 1$) de complexe [4] sont introduits dans chacun des 24 réacteurs en téflon et 500 μ l de solvant (DMF, DEF, H₂O, DMF/MeOH) sont ajoutés. 4,2 mg de chlorure de zirconium sont ensuite ajoutés au mélange. Le bloc métallique contenant les 24 réacteurs est ensuite fermé de façon étanche et placé dans une étuve à 150 °C pendant 16 heures. Le bloc est ensuite refroidi à température ambiante et le contenu des 24 réacteurs est filtré sur un système de filtration adapté. Après lavage dans le solvant d'étude et séchage, les 24 poudres sont analysées par diffraction des rayons X.

Caractérisation par DRX :

Le Schéma 3 résume les phases identifiées pour chaque condition étudiée par DRX.

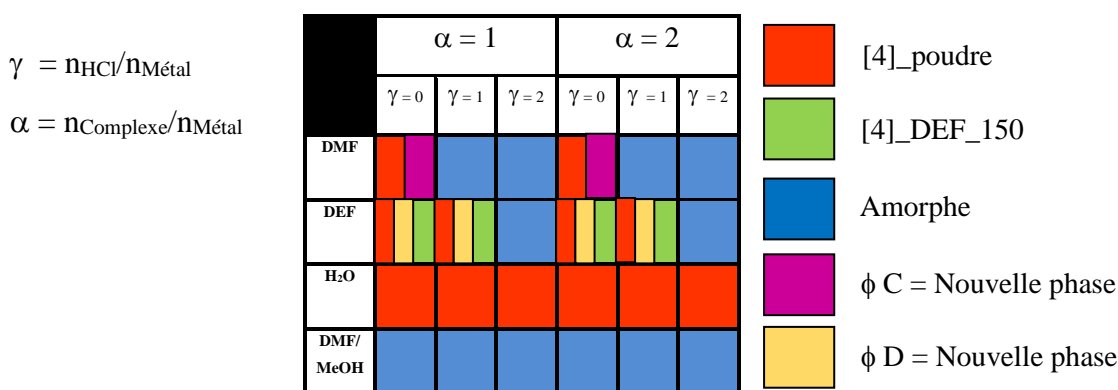


Schéma 3 : Diagramme schématique des phases obtenues dans chaque réacteur.

La Figure 15 présente les diffractogrammes obtenus pour les différentes conditions de synthèse réalisées dans le DMF. De la même façon que précédemment, une synthèse de contrôle engageant le complexe [4] seul dans le solvant d'étude a été réalisée. La poudre obtenue est notée [4]_DMF_150 et son diffractogramme indique une phase amorphe en DRX.

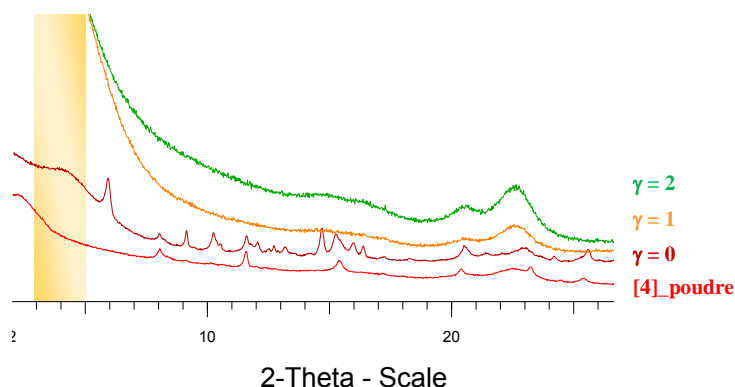


Figure 15 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le DMF: [4]_poudre (rouge), $\gamma = 0$ (brun), $\gamma = 1$ (orange), $\gamma = 2$ (vert).

On observe sur les diffractogrammes des synthèses réalisées dans le DMF la formation d'une phase cristalline à pH neutre tandis que les deux diffractogrammes enregistrés pour les synthèses en présence d'acide sont amorphes. Lorsque l'on compare le diffractogramme de [4]_poudre (rouge) avec celui enregistré pour $\gamma = 0$ (brun), on constate que le composé obtenu pour $\gamma = 0$ contient du complexe de départ. Une nouvelle phase est cependant également présente notée phase C sur le Schéma 3

La Figure 16 présente les diffractogrammes obtenus pour les différentes conditions de synthèse réalisées dans le DEF. Une synthèse de contrôle engageant le complexe [4] seul dans le solvant d'étude a été réalisée. La poudre obtenue est notée [4]_DEF_150.

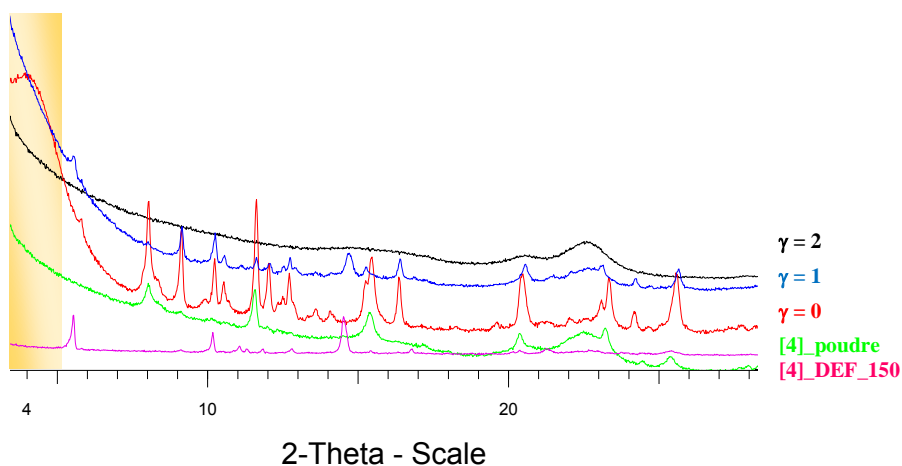


Figure 16 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le DEF: [4]_DEF_150 (rose), [4]_poudre (vert), $\gamma = 0$ (rouge), $\gamma = 1$ (bleu), $\gamma = 2$ (noir).

On observe sur les diagrammes de poudre des synthèses réalisées dans le DEF la formation de nouvelles phases à pH neutre. Parmi ces phases, nous pouvons tout d'abord identifier la présence de [4]_poudre et [4]_DEF_150. Ce dernier diffractogramme présente cependant une troisième phase non identifiée notée phase D sur le Schéma 3. En présence d'un équivalent d'acide chlorhydrique, on constate que ces trois phases sont toujours présentes, dans des proportions différentes et le composé perd sa cristallinité. En présence de deux équivalents d'acide, le composé obtenu est amorphe.

Les diagrammes de poudres issus des synthèses réalisées dans l'eau à pH neutre et à pH acide montrent la présence de [4]_poudre sur chacun des diffractogrammes. Le complexe [4] n'a pas réagi lors de la synthèse dans l'eau. Les diagrammes de poudre sont présentés en Annexe.

Les diffractogrammes des synthèses réalisées dans le mélange DMF/MeOH sont tous caractéristique de phases quasi-amorphes. Les diagrammes de poudre sont présentés en Annexe.

Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge

Les spectres IR des poudres obtenues sont présentés sur la Figure 17.

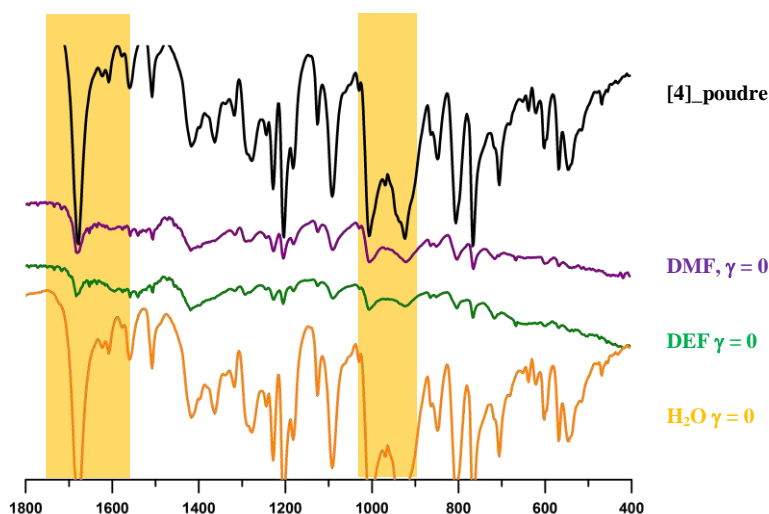


Figure 17 : Spectres Infra-rouge des poudres obtenues à l'issue de la synthèse comparées au spectre du complexe [4].

L'analyse des poudres par spectroscopie Infra-rouge montre que le complexe [4] n'est pas stable dans le mélange DEF/MeOH. Globalement, les poudres obtenues dans les autres solvants ne présentent pas de modifications au niveau des bandes caractéristiques $\nu\text{C}=\text{O}$ et δOH du complexe. La poudre

obtenue dans le DMF dans laquelle ont été identifiées les phases [4]_poudre et [4]_DMF_150 ($\gamma=0$) en DRX présente des bandes de faibles intensités sans différences notables avec celles du complexe [4]. Le même type de spectre est observé pour [4]_DEF_150 ($\gamma=0$). Cette observation indique que les nouvelles phases [4]_poudre, [4]_DMF_150 et [4]_DEF_150 ne font pas intervenir le complexe [4] coordonné au sein d'une structure. La poudre obtenue dans l'eau correspond bien au complexe [4] sous forme de poudre.

Conclusion : Il ressort de cette étude la formation de nouvelles phases à explorer (phases C et D). Ces nouvelles phases ayant été formées dans le DMF et dans le DEF, nous avons entrepris de réaliser une nouvelle grille de synthèse avec le complexe [4] dans le DMF et le DEF seulement, les synthèses dans l'eau ayant conduit au complexe isolé et celles dans le mélange DMF/MeOH à des structures amorphes. Nous avons alors étudié l'influence de nouveaux paramètres dans ces deux solvants.

En effet, la synthèse de nouvelles structures de type MOF aboutissent généralement suite à l'exploration d'un certain nombre de paramètres expérimentaux. Ces paramètres sont généralement la concentration ou le ratio molaire des produits de départ, la nature du précurseur métallique, le solvant et le pH. Une approche bien moins courante appelée « approche par modulation » consiste à introduire un ligand monodente qui entre alors en compétition avec le complexe-ligand pour se coordonner au métal^{22,23}(Figure 18).

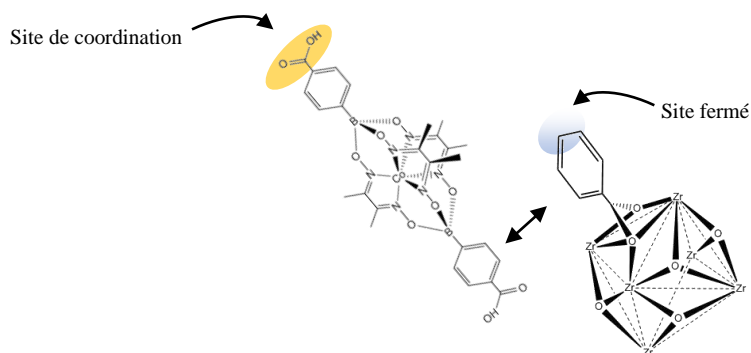


Figure 18 : Coordination de l'acide benzoïque en compétition avec le complexe [4]-espaceur lors de la synthèse par modulation.

Cette méthode permet de réguler la vitesse de la réaction et d'améliorer ainsi la cristallinité du produit obtenu. En effet, si la cristallinité de la structure UIO-66 est bonne, il a été observé que celle-ci diminuait avec la longueur du ligand dicarboxylique.^{20,24} L'approche par modulation en utilisant l'acide benzoïque et l'acide acétique en plus du ligand espaceur appliqué à la structure UIO-66 a

permis d'améliorer fortement la cristallinité des composés. Nous nous sommes alors proposé d'étudier l'influence de l'addition d'acide benzoïque sur la cristallinité de nos composés. Nous avons également poursuivi notre étude de pH en introduisant une base organique ou une base inorganique au mélange.

4.2.2.3. Synthèse combinatoire à partir du complexe [4], approche par modulation et influence d'une base.

Protocole de synthèse :

Comme lors de l'étude précédente, la phase correspondant au complexe [4] sous forme de poudre sera notée [4]_poudre. Typiquement, 12 mg ($\alpha = 1$) de complexe [4] sont introduits dans chacun des 24 réacteurs en téflon et 500 μ l de DMF sont ajoutés. 4,2 mg de chlorure de zirconium sont ensuite ajoutés au mélange. Le bloc métallique contenant les 24 réacteurs est ensuite fermé de façon étanche et placé dans une étuve à 150 °C pendant 16 heures. Le bloc est ensuite refroidi à température ambiante et le contenu des 24 réacteurs est filtré sur un système de filtration adapté. Après lavage au DMF et séchage, les 24 poudres sont analysées par diffraction des rayons X.

Caractérisation par DRX :

Le Schéma 4 résume les phases identifiées pour chaque condition étudiée par DRX.

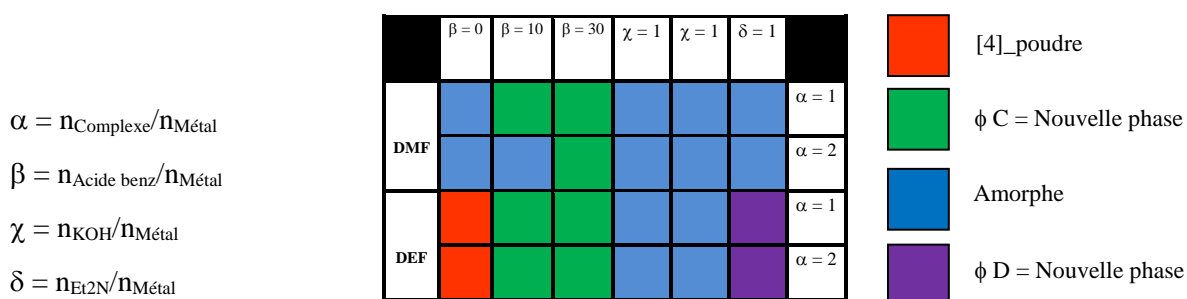


Schéma 4 : Diagramme schématisé des phases obtenues dans chaque réacteur.

La Figure 19 présente les diffractogrammes obtenus dans le DEF en présence d'acide benzoïque. Une synthèse de contrôle engageant le complexe [4] seul dans le solvant d'étude a été réalisée en présence de 10 équivalents d'acide benzoïque. La poudre obtenue est notée [4]_DEF_150_C₆H₅COOH.

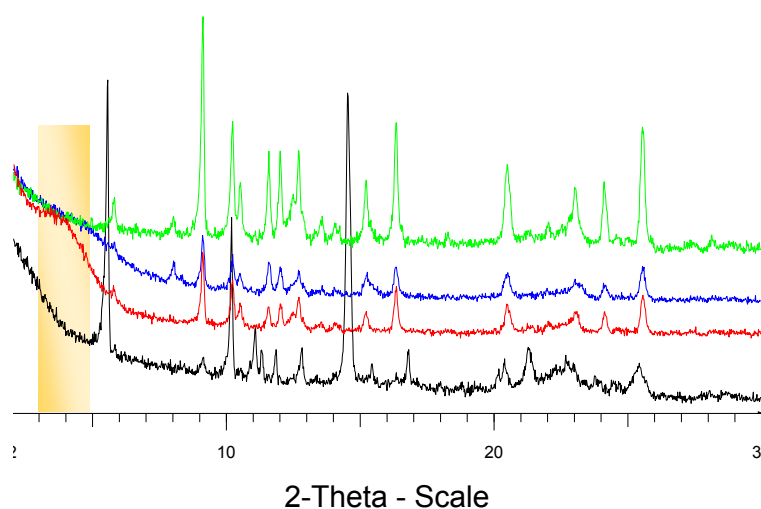


Figure 19 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le DEF en présence d'acide benzoïque: [4]_DEF_150_C₆H₅COOH (noir), $\beta = 0$ (rouge), $\beta = 1$ (bleu), $\beta = 1$ (bleu), $\beta = 2$ (vert).

On observe sur les diffractogrammes des synthèses réalisées dans le DEF en présence d'acide benzoïque une forte cristallinité. Sans acide benzoïque, sur le diagramme rouge, on observe la phase [4]_DEF_150. En présence d'équivalents croissants d'acide benzoïque, la croissance de [4]_DEF_150 est favorisée.

On observe sur les diffractogrammes des synthèses réalisées dans le DEF en présence de diéthylamine l'apparition d'une phase ne correspondant ni à [4]_DEF_150 ni à [4]_DEF_150_C₆H₅COOH. Le composé issu du complexe seul en présence de diéthylamine soumis aux mêmes conditions solvothermales présente lui une structure amorphe.

Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge.

L'analyse des poudres par spectroscopie Infra-rouge (Figure 20) montre que le complexe [4] n'est pas stable en présence d'une base inorganique telle que l'hydroxyde de potassium quel que soit le solvant. Les poudres obtenues dans le DEF à pH neutre montrent qu'on a effectivement conservé le complexe [4] sous sa forme [4]_poudre. De même, la poudre obtenue dans le DEF en présence d'acide benzoïque dans laquelle a été identifiée la phase [4]_DEF_150 en DRX semble correspondre majoritairement au complexe [4]. Enfin, le spectre de la poudre obtenue dans le DEF en présence de diéthylamine présente des bandes d'absorption de très faible intensité sans modifications notables.

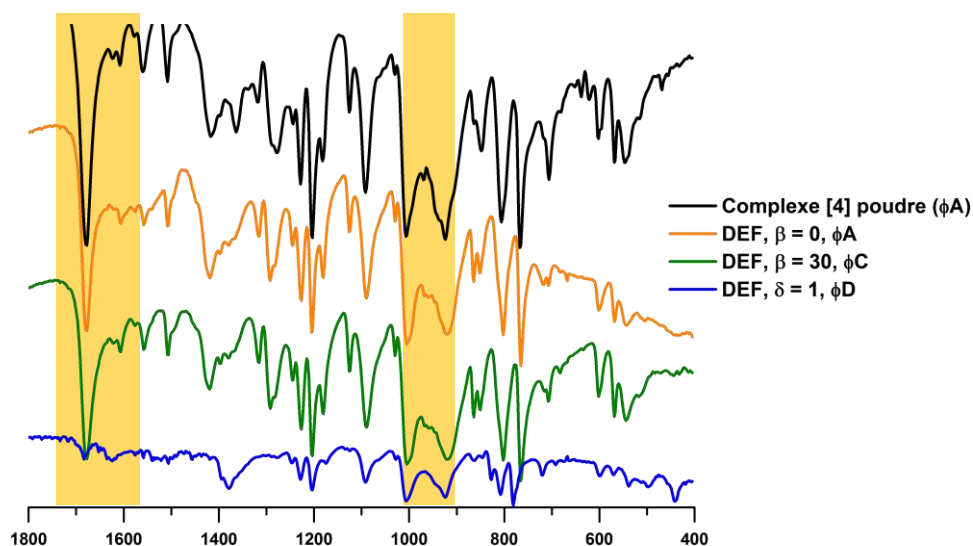


Figure 20 : Spectres Infra-rouge des poudres obtenues à l'issue de la synthèse comparés au spectre du complexe [4].

Conclusion : Les trois études présentées montrent que le complexe [4] semble être un meilleur candidat que le complexe [3] pour la synthèse de réseaux tridimensionnels. En effet le complexe [4] présente une meilleure stabilité et a permis d'obtenir de nouvelles phases sous forme de poudre. Cependant, les analyses IR ne permettent pas de mettre en évidence la coordination du site acide carboxylique. Les synthèses par voie hydrothermale n'ayant abouti à aucun composé cristallin, nous sommes orientés par la suite vers de nouvelles structures MOF à base de cadmium.

4.3 Synthèse de MOFs à base de Cadmium en conditions douces

Un large nombre de structures de géométrie différentes à base de Cadmium(II) sont décrites dans la littérature ^{25,26}. Ceci témoigne de la grande flexibilité des structures envisageable avec cet ion métallique. Cette propriété de l'ion cadmium est due à son large rayon ionique permettant une flexibilité de sa coordinance. De plus, sa configuration électronique d^{10} permet de s'affranchir de stabilisations préférentielles dues au champ de ligand et d'adopter ainsi différentes géométries. Cette particularité de l'ion cadmium(II) a permis d'obtenir de nombreuses structures non envisageables avec d'autres ions métalliques ²⁷.

4.3.1 Synthèse en conditions douces en étuve

Des synthèses ont été menées en étuve afin d'assurer des conditions douces et ne pas altérer la nature des complexes.

Protocole de synthèse

Les synthèses ont été réalisées dans des piluliers en étuve avec différents sels de cadmium (II) comme source métallique et les complexes [2] ou [4] comme ligand. Les mélanges Cd²⁺/complexe dans différents solvants ont été chauffés à 100°C pendant 48 heures. Les poudres obtenues ont été filtrées sur du papier filtre, puis étudiées par diffraction des rayons X. Lors de cette étude nous avons étudiés trois paramètres, la nature du solvant, la nature du précurseur métallique et le ratio molaire entre le métal et le complexe-ligand.

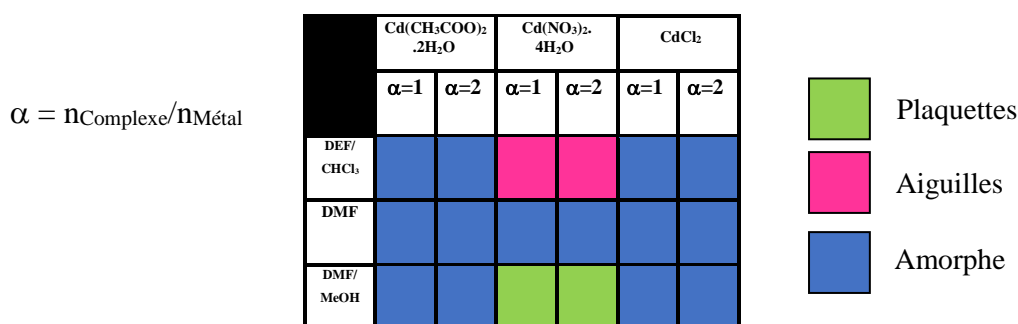


Schéma 5 : Diagramme schématisé des phases obtenues pour les différentes conditions de synthèse solvothermales des complexes [2] et [4] en présence de sel de cadmium.

Caractérisation par DRX

Les synthèses réalisées ont permis d'obtenir deux types de cristaux. Les aiguilles obtenues dans le mélange DEF/CHCl₃ très peu colorées se sont avérées être du nitrate de cadmium cristallisé. Les plaquettes obtenues dans le mélange DMF/MeOH ont été analysées par diffraction des rayons X mais n'a pas abouti à la résolution d'une structure. Cette observation peut être le résultat de la formation de réseaux interpénétrés. En effet, cette situation est couramment observée lors de l'utilisation de complexe-ligands de grande taille. Un phénomène de désolvatation instantanée à l'air peut également être à l'origine de ces observations.

Suite à ces résultats, nous avons entrepris de modifier nos conditions de synthèse et nous nous sommes orientés vers des synthèses de réseaux moléculaires dans des conditions très douces. Le complexe [1] porteur de fonction pyridine a ainsi été engagé dans une synthèse par diffusion lente, en présence d'un sel de cadmium.

4.3.2 Synthèse par diffusion lente

Un mélange de nitrate de cadmium tétrahydraté et de complexe [1] en proportions équimolaires en solution dans un mélange DMF/MeOH a été préparé. Après diffusion lente d'éther diéthylique dans le mélange à température ambiante pendant trois semaines, des cristaux marron ont été obtenus. L'analyse par diffraction des rayons X des cristaux a révélé la formation d'un réseau à deux dimensions dans lequel les centres métalliques Cd(II) sont coordonnés dans un environnement octaédrique à deux atomes d'azote provenant de deux complexes [1], un atome d'oxygène provenant d'une molécule de DMF, et trois atomes de chlore. Parmi ces trois atomes de chlore, deux sont eux-mêmes connectés à un complexe [1] et forment ainsi un pont entre les ions Cd(II) et les complexes [1] (Figure 21). Notons que ces trois atomes de chlore proviennent du complexe [4] dont les deux groupements pyridine protonnés sont neutralisés par deux ions chlorure.

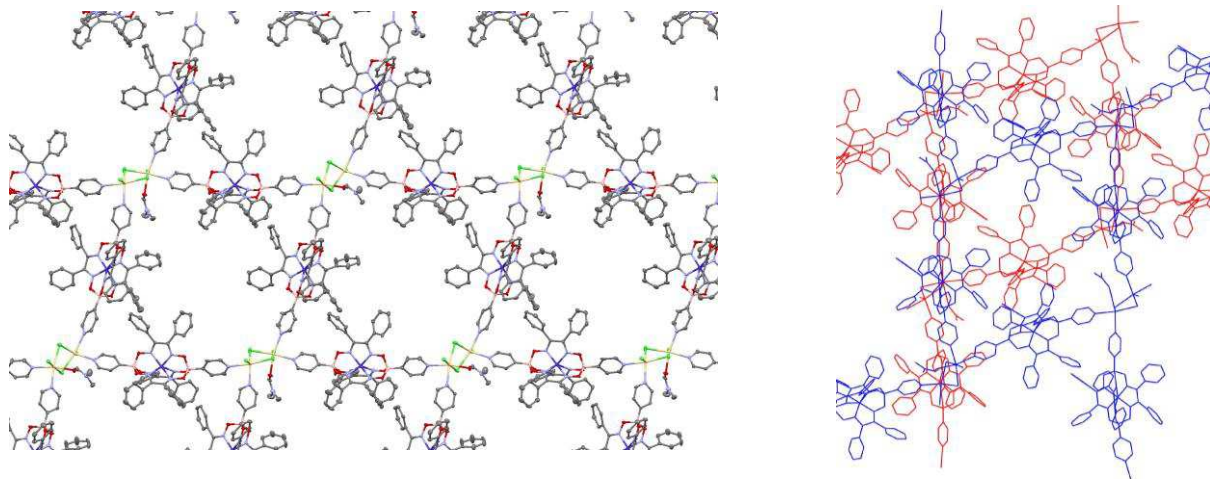


Figure 21 : Structure bidimensionnelle du réseau formé à partir du sel de Cd(II) et de complexe [1], carbone (gris), azote (bleu clair), oxygène (rouge), chlore (vert), cobalt (bleu foncé), cadmium (jaune), (gauche) ; représentation structurale de deux couches bidimensionnelles superposées (droite).

En suivant le même protocole et en ajoutant deux équivalents d'éthylènetriamine au mélange, un réseau à une dimension a été obtenu. Les complexes [1] sont directement connectés entre eux par les ions Cd(II). Les ions Cd(II) sont ainsi dans un environnement octaédrique et coordonnés à deux atomes d'azote provenant des deux complexes [1] et quatre atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau (Figure 22). Ces structures ont été obtenues par Sanae El Ghachtouli.

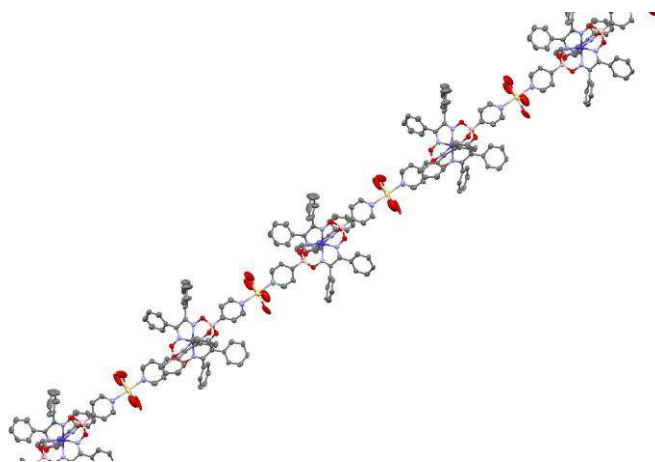


Figure 22 : Structure monodimensionnelle du réseau formé à partir du sel de Cd(II) et de complexe [1], carbone (gris), azote (bleu clair), oxygène (rouge), cobalt (bleu foncé), cadmium (jaune).

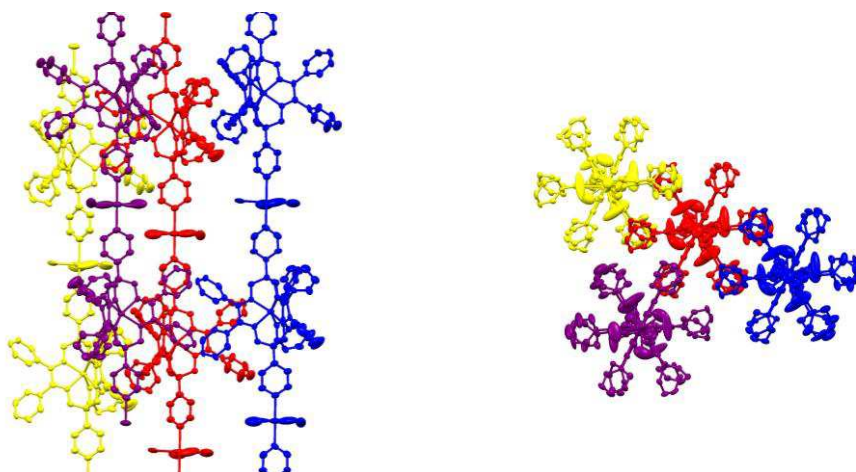


Figure 23 : Représentation de l'empilement des chaînes 1D entre elles (gauche) ; Alignement des complexes au sein de la structure selon l'axe de polymérisation (droite).

4.4 Conclusion

La solubilité restreinte ainsi que l'encombrement stérique des clathrochélates de cobalt semble être un obstacle majeur à la formation de réseaux robustes. De plus, la longueur considérable des complexes-espaces [2], [3] et [4] rend propice la formation de réseaux poreux interpénétrés²⁸. Ce phénomène rend alors impossible la caractérisation par rayons X sur monocristal. Cependant, les synthèses réalisées en conditions douces avec le complexe [1] ont permis d'obtenir différentes

structures et montrent qu'il est possible de moduler la nature du réseau formé en faisant varier les conditions de synthèses. Il existe cependant d'autres stratégies à envisager comme la modification des MOFs post-synthèse²⁹. De nombreux exemples ont prouvé le succès de cette technique par modification post synthèse d'un MOF à base de chrome, le MIL-101.^{30,31} Par ailleurs, une autre structure MOFs possédant une structure à coordinence élevée et dont la stabilité approche celle de l'UIO-66 est à envisager. En effet, le MOF CAU-1 à base d'aluminium est une des seules autres structures à haute coordinence dont la stabilité est comparable à celle de l'UIO-66.³²

Le potentiel en catalyse hétérogène des structures mono et bidimensionnelles à base de cadmium devra être exploité. Ceci nécessitera d'entreprendre dans un premier temps une étude électrochimique de ces composés mis en forme sur électrode de carbone vitreux.

Références

- (1) Bradshaw, D.; Warren, J. E.; Rosseinsky, M. J. *Science* **2007**, *315*, 977.
- (2) Evans, O. R.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 511.
- (3) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217.
- (4) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670.
- (5) Bae, Y.-S.; Farha, O. K.; Spokoyny, A. M.; Mirkin, C. A.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *Chem. Commun.* **2008**, 4135.
- (6) Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.
- (7) Khoshaman, A. H.; Bahreyni, B. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, *162*, 114.
- (8) Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248.
- (9) Song, F.; Wang, C.; Falkowski, J. M.; Ma, L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15390.
- (10) Banerjee, M.; Das, S.; Yoon, M.; Choi, H. J.; Hyun, M. H.; Park, S. M.; Seo, G.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7524.
- (11) Ranocchiari, M.; Bokhoven, J. A. v. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 6388.
- (12) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- (13) Hu, A.; Ngo, H. L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11490.
- (14) Hu, A.; Ngo, H. L.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 6000.
- (15) Cho, S.-H.; Ma, B.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Chem. Commun.* **2006**, 2563.
- (16) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (17) Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O'Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13363.
- (18) Wise, M. D.; Ruggi, A.; Pascu, M.; Scopelliti, R.; Severin, K. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1658.
- (19) Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.

-
- (20) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- (21) Surble, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2006**, 284.
- (22) Diring, S.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4531.
- (23) Tsuruoka, T.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739.
- (24) Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643.
- (25) Wu, D.-D.; Mak, T. C. W. *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *245*, 123.
- (26) Wang, F.; Jing, X.; Zheng, B.; Li, G.; Zeng, G.; Huo, Q.; Liu, Y. *Cryst. Gr. Des.* **2013**, *13*, 3522.
- (27) Vickers, S. M.; Frischmann, P. D.; MacLachlan, M. J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2957.
- (28) Schaate, A.; Roy, P.; Preuße, T.; Lohmeier, S. J.; Godt, A.; Behrens, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9320.
- (29) Wang, Z.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368.
- (30) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- (31) Hwang, Y. K.; Hong, D.-Y.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Seo, Y.-K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144.
- (32) Ahnfeldt, T.; Guillou, N.; Gunzelmann, D.; Margiolaki, I.; Loiseau, T.; Férey, G.; Senker, J.; Stock, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5163.

Conclusions et perspectives

Ces travaux de thèse visaient à élucider l'origine de l'activité électrocatalytique observée avec des complexes tris(glyoxime)cobalt bis(glyoxime)nickel, avec pour objectif de mettre au point un catalyseur robuste et d'une grande efficacité. Ces familles de complexes avaient déjà été étudiées dans notre laboratoire ainsi que par d'autres équipes pour leur activité en catalyse moléculaire de la réduction des protons. L'origine de cette activité avait cependant été remise en question en 2012 par Savéant *et col.* lorsqu'ils ont mis en évidence que le complexe tris(glyoxime)cobalt $:[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BF})_2]^+$ se comportait comme un précurseur pour l'électrodéposition de nanoparticules catalytiques. Nous avons alors entrepris d'étudier de nouveaux complexes tris(glyoxime)cobalt afin de rationaliser ce phénomène.

Dans cette même optique, nous nous sommes également intéressés à des complexes de la famille des bis(glyoxime). Bien que la structure ouverte de ces complexes permette d'envisager un mécanisme purement moléculaire pour la catalyse, un phénomène d'électrodéposition de nanoparticules a tout de même été observé avec des complexes bis(glyoxime)cobalt par Artero *et col.* Nous avons alors entrepris l'étude des complexes bis(glyoxime)nickel afin d'étudier l'influence du centre métallique.

Pour cela, nous avons mis au point la synthèse de complexes tris(glyoxime)cobalt substitués de différentes manières que nous avons caractérisé par voltampérométrie cyclique. Tout d'abord, la série de complexes [1]: $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BPy})_2]$, [2]: $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BPy})_2]$, [3]: $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BPhCOOH})_2]$, [4]: $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{BPhCOOH})_2]$ et [5]: $[\text{Co}(\text{dmg})_3(\text{CrTACN})_2]^{3+}$ a été étudiée en phase homogène dans le DMF. L'influence des groupements électroattracteurs sur les potentiels redox du cobalt a été mise en évidence et montre qu'il est possible de tirer profit de l'effet de ces groupements pour générer des espèces réduites à faible surpotentiel. Les complexes [1]: $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BPy})_2]$ et [6]: $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2]$ ont ensuite été étudiés de la même façon dans l'ACN. Nous en avons déduit que le comportement de ces deux séries de complexes n'est pas compatible avec le comportement d'un catalyseur moléculaire. Ceci a été confirmé par des études complémentaires. Dans le cas du complexe [6]: $[\text{Co}(\text{dpg})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)_2]$, nous avons notamment montré qu'en présence de quantités d'acide importantes, l'évolution croissante de la vague cathodique $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ peut être attribuée à la réaction de réduction des ligands du complexe avec les protons et non à une vague catalytique. De plus, les microélectrolyses en conditions réductrices en présence d'acide des complexes [1] et [6] conduisent toutes les deux à l'apparition d'une nouvelle vague cathodique qui a été attribuée à la formation d'un dépôt à l'électrode. La même étude réalisée avec les complexes bis(glyoxime)nickel [7]: $\text{Ni}(\text{dpg})_2(\text{BF}_2)_2$ et [8]: $\text{Ni}(\text{dmg})_2(\text{BF}_2)_2$ montre que ces derniers présentent un comportement similaire aux complexes de cobalt.

Dans un second temps, la formation de dépôts a été confirmée par l'électrolyse des complexes tris(glyoxime)cobalt [1] et [4] et des complexes bis(glyoxime)nickel [7] et [8]. La caractérisation des dépôts par MEB/EDX a permis d'observer la formation de nanoparticules pour chacun des complexes. Leur composition chimique ainsi que la morphologie des particules est cependant propre à chaque composé.

Ces résultats mettent en évidence un rôle certain de la structure des complexes et de la nature des ligands de la sphère de coordination sur ce phénomène d'électrodéposition. Par ailleurs, les nanoparticules issues de l'électrodéposition des complexes de bis(glyoxime)nickel présentent une réactivité supérieure comparées aux nanoparticules de cobalt. De plus, l'électrodéposition de nanoparticules à base de nickel actives en catalyse de réduction des protons n'avait jamais été observée auparavant. Les études des complexes tris(glyoxime)cobalt et bis(glyoxime)nickel ouvrent ainsi de nouvelles perspectives quant à leur utilisation en catalyse de réduction des protons. Nous avons montré que ces complexes se comportent comme des précurseurs pour l'électrodéposition de nanoparticules catalytiquement actives, et que la nature et l'activité de ces particules est en partie contrôlée par la nature du cortège organique du complexe.

Afin de tirer pleinement profit de ce mécanisme et d'optimiser les propriétés en catalyse de ces nanoparticules, il est à présent primordial de comprendre le mécanisme à l'origine de la nucléation de ces particules lors de l'électrolyse. Pour cela, la caractérisation de la nature intime du dépôt lors de sa formation devra être réalisée *in situ* lors de l'électrodéposition à l'aide technique de caractérisations fines de surface telles que l'EXAFS couplée au XANES. La compréhension du mécanisme d'électrodéposition constituera une information solide pour choisir les paramètres les plus favorables à l'électrodéposition d'espèce à haut pouvoir réducteur. La quantification des dépôts est également une information précieuse afin de comparer leur activité catalytique. Une méthode envisageable serait de dissoudre le cobalt dans la solution après l'étude catalytique du dépôt. Le cobalt en solution pourra ensuite être dosé par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy). Il faut tout de même signaler que cette information ne nous renseignera pas sur la proportion de sites catalytiques actifs.

Enfin, nous avons entrepris d'intégrer les complexes tris(glyoxime)cobalt [1], [3] et [4] possédant une fonction coordinante pyridine ou acide para-benzoïque au sein d'un polymère de coordination. Bien que l'encombrement stérique et la faible solubilité de ces complexes limitent les possibilités quant à la synthèse de MOFs robustes, deux structures à base de cadmium ont été obtenues en utilisant des conditions de synthèses douces. Nous envisageons à présent d'étudier le comportement de ces composés bimétalliques intégrant des complexes tris(glyoxime)cobalt par voltamétrie cyclique. En effet, nous pouvons nous demander comment vont se comporter ces composés en condition d'électrolyse réductrice en présence d'acide ? Seront-ils suffisamment robustes ou peuvent-ils également jouer le rôle de précurseurs pour l'électrodéposition de nanoparticules bimétalliques ?

Quel pouvoir catalytique peut-on attendre de la combinaison intime de deux métaux au sein d'une nanoparticule ?

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence de nouvelles propriétés originales et prometteuses propres aux complexes tris(glyoxime)cobalt et bis(glyoxime)nickel pour la catalyse de réduction des protons. Il apparaît que de nombreux paramètres sont à notre disposition pour moduler l'environnement physique et chimique des ions cobalt et nickel et le rendre favorable à l'électrodéposition à faible potentiel d'espèces à fort pouvoir réducteur.

ANNEXES

TABLE DES MATIERES

I- Partie expérimentale.....	III
II- Synthèse des complexes [1]-[8].....	V
III- Etudes électrochimiques.....	XIV
IV-Complexe [9].....	XV
V- Caractérisation des MOFs par DRX.....	XVI
VI- Calculs DFT.....	XIX
VII-Données cristallographiques.....	XXXIX
Références.....	XLIII

-I- Partie expérimentale

Produits chimiques et matériaux

Les produits chimiques utilisés pour les synthèses sont commercialisés et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Les produits chimiques utilisés pour les expériences électrochimiques sont :

- Eau permutée de forte résistivité à 18 M Ω .cm (MilliPore) ;
- Acétonitrile (Carlo Erba Reagents) distillé au laboratoire ;
- Tetrabutylammonium perchlorate (for electrochemical analysis) $\geq 99,0\%$ (Fluka)
- Perchlorate de sodium (Acros Organics)
- Chlorure de potassium, poudre (Acros Organics)
- Pates de diamant de 6, 3 et 1 μm (Struers)
- Lubrifiants liquides pour les draps à 6, 3 et 1 μm (Struers).

Appareillage

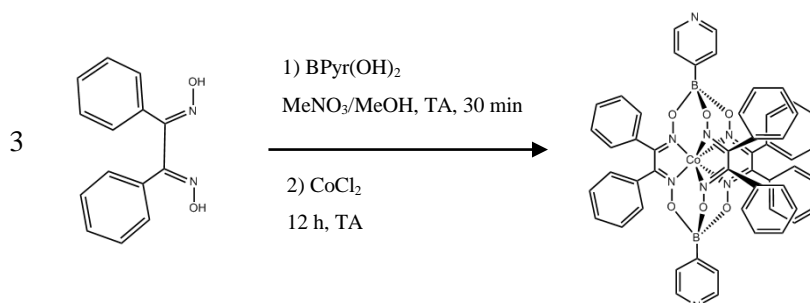
- Spectrométrie de masse : Les analyses de spectrométrie de masse ont été effectuées en mode ESI-MS sur un spectromètre Finnigan MAT95S.
- Electrochimie : Toutes les mesures en voltampérométrie cyclique ont été faites sous atmosphère d'argon, en utilisant des solvants dégazés, à température ambiante, dans des cellules électrochimiques à trois électrodes. Pour toutes les mesures électrochimiques, l'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/ galvanostat. Plusieurs potentiostat ont été utilisés : PAR 273A fabriqué par (EG&G Instruments), Autolab (Metrohm).
- Spectroscopie UV-Visible : Les mesures de spectroscopie UV-Visible ont été effectuées avec un spectromètre Cary 5000 à double faisceau.
- Spectroscopie RPE : Les spectres RPE ont été enregistrés en bande X (~ 9.4 GHz) avec un spectromètre Bruker ELEXSYS 500 équipé d'un cryostat Oxford E900. Les mesures ont été effectuées en mode perpendiculaire avec une cavité à haute sensibilité. Pour chaque spectre, les conditions de mesure (puissance micro-onde, sensibilité du détecteur, temps d'intégration) sont ajustées afin d'obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant tout en évitant tout effet de saturation du spectre.
- Diffraction des rayons X sur monocristal : Les mesures de diffractions des rayons X sur monocristal ont été effectuées à 100 K à l'aide d'un diffractomètre Kappa X8 APPEX II

Bruker (radiation Mo-K α , monochromateur graphite 0,71073 Å). Le traitement et l'analyse des données ont été effectués à l'aide du logiciel WINGX.

- Microscopie électronique à balayage : Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées avec un microscope Zeiss SUPRA 55 VP FEG. Les images sont réalisées sous vide poussé avec une tension d'accélération de 1 kV afin de limiter les effets de charge et d'obtenir une bonne visualisation de la topographie de la surface.

-II- Synthèse des complexes [1]-[8]

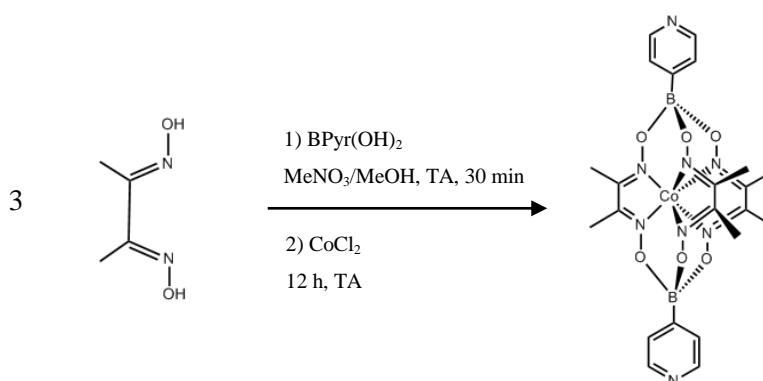
Synthèse du Complexe [1] : $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpg})_3(\text{BPyrH})_2(\text{Cl})_2]$.



La synthèse a été réalisée selon le procédé décrit par Boston et Rose¹ et adaptée comme suit : Sous atmosphère d'argon, 140 mg de diphenylglyoxime (dpgH₂) et 1 équivalent d'acide 4-pyridylboronique (98 mg) sont mis en suspension dans un mélange nitrométhane/méthanol (3/1) dégazé à 80°C. Le mélange est laissé sous agitation pendant une demi-heure puis 1 équivalent de chlorure de cobalt anhydre (80 mg) est ajouté. Un précipité jaune-orange se forme. Le mélange est laissé sous agitation pendant la nuit à température ambiante. Le solide orangé est récupéré par filtration sur fritté et lavé au nitrométhane puis au diéthyl éther (r = 65 %).

MS (ESI⁺) m/z (%) : 952,25 [M+H]⁺

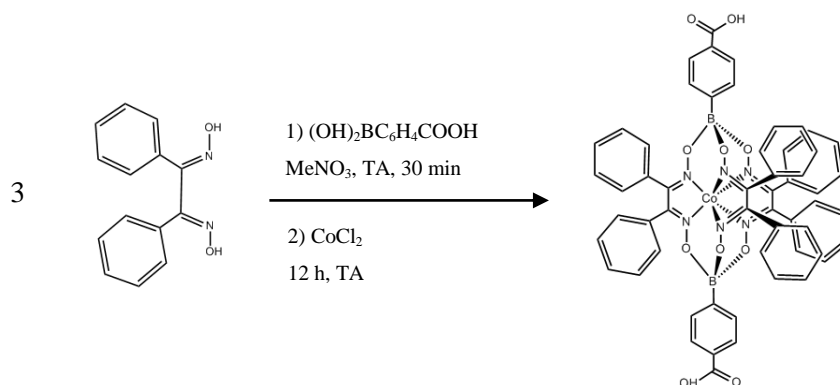
Synthèse du Complexe [2] : $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmg})_3(\text{BPyrH})_2(\text{Cl})_2]$.



Ce complexe a été synthétisé en utilisant le même protocole que celui utilisé pour le complexe [1]. Le produit obtenu est une poudre de couleur orangée ($r = 63\%$).

MS (ESI⁺) m/z (%) : 290 [M]²⁺

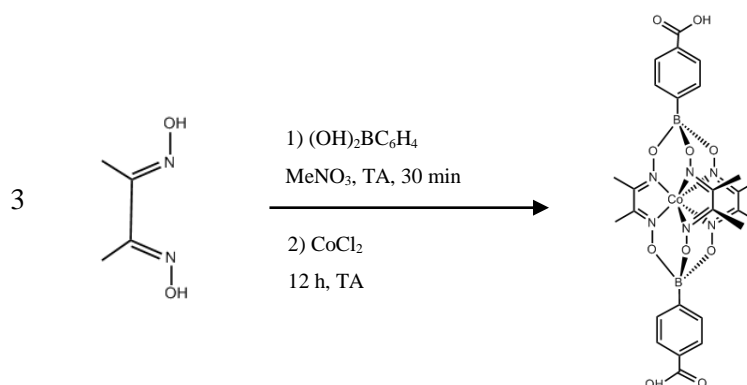
Synthèse du Complexe [3] : [Co^{II}(dpg)₃(BC₆H₅COOH)₂].



Sous atmosphère d'argon, 3 équivalents (240,2 mg) de ligand diphenylglyoxime (dpgH₂) et 2 équivalents d'acide-4-carboxyboronique (200 mg) sont mis en suspension dans 25 mL de nitrométhane dégazé. Le mélange est laissé sous agitation pendant une demi-heure à 120°C puis 1 équivalent de chlorure de cobalt anhydre (129,8 mg) est ajouté. Un précipité marron-rouge se forme. Le mélange est laissé sous agitation pendant la nuit à température ambiante. Le solide marron est récupéré par filtration sur fritté et lavé au nitrométhane puis au diéther (r = 75%).

MS (ESI⁺) m/z (%) : 1037.22 [M]

Synthèse du Complexe [4] : [Co^{II}(dmg)₃(BC₆H₄COOH)₂].



Ce complexe a été synthétisé en utilisant le même protocole que celui utilisé pour le complexe [3]. Le solide marron est récupéré par filtration sur fritté et lavé au nitrométhane puis au diéther (r = 74%).

MS (ESI⁺) m/z (%) : 663.1 [M]

Synthèse du Complexe [5] : [Co^{II}(dmg)₃(CrTACN)₂](ClO₄)₃.

Ce complexe a été synthétisé en adaptant la méthode reportée par Wieghart.²

Synthèse du ligand macrocyclique 1,4,7-triazacyclononane (CH₃Tacn).

Le ligand a été synthétisé selon la procédure reportée par Wieghart.³

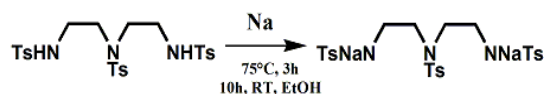
- 1,4,7-tritosyldiéthylènetriamine.



A 30 g de diéthylènetriamine dans 50 mL d'eau et 34,9 g d'hydroxyde de sodium dans 200 mL d'eau sont ajoutés au goutte à goutte sur trois heures 166,3 g de chlorure de paratoluènesulfonyle dans 500 mL d'éther. La suspension est agitée à l'agitateur mécanique durant 15 heures à température ambiante. Le solide blanc formé est alors filtré sur fritté, lavé avec l'eau et l'éther, puis remis en suspension dans 500 mL de méthanol et porté à reflux deux heures. Le solide est ensuite filtré et séché au dessiccateur. Solide blanc (r = 52 %).

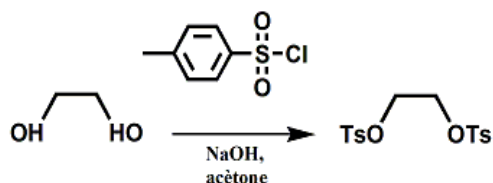
RMN ¹H (CDCl₃) : 2,39 (s, 9H) ; 3,1 (2t coalescents, 8H) ; 7,3 (2d coalescents, 6H) ; 7,55 (d, 2H) ; 7,75 (d, 4H).

- Sel disodique de 1,4,7-tritosyldiéthylènetriamine



Une solution d'éthanolate de sodium est préparée par addition de 3,87 g de sodium métal dans 160 mL d'éthanol absolu. Après dissolution complète sont ajoutés 33,7 g de 1,4,7- tritosyldiéthylènetriamine. Le milieu réactionnel est porté à reflux deux heures puis agité 10 heures à température sous agitation. Le solide blanc est filtré et lavé à l'éther (r = 90%).

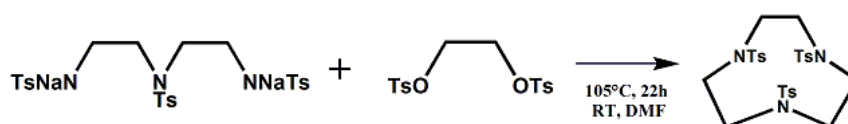
- Ditosyléthylèneglycol



À une solution de 137,5 g de chlorure de paratoluènesulfonyle dans 150 mL d'acétone et 22,5 g d'éthylène glycol dans 50 mL d'acétone est ajouté au goutte à goutte une solution refroidie de 29 g d'hydroxyde de sodium dans 75 mL d'eau. Dès le début de l'ajout, le milieu est placé dans un bain de glace de manière à conserver le milieu réactionnel à une température inférieure à 15 °C. Le milieu est ensuite agité 2-3 heures à température ambiante. Le solide blanc formé est filtré et lavé à l'eau et à l'acétone. Solide blanc (r = 65 %).

RMN ¹H (CDCl₃) : 2,4 (s, 6H) ; 4,1 (s, 4H) ; 7,3 (d, 4H) ; 7,7 (d, 4H).

- Sel disodique de 1,4,7-tritosyl-1,4,7-triazacyclononane

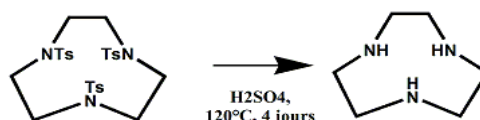


Dans 226 mL de DMF sont dissous 16,27 g de sel disodique de 1,4,7-tritosyldiéthylènetriamine. Le milieu est chauffé à 105°C et 11,38 g de ditosyléthylèneglycol sont ajoutés par petites portions. La solution est agitée à 105°C pendant 22 heures. Après retour à l'ambiante, le brut réactionnel est versé sur 680 mL d'eau + glace et agité 30 minutes. Le solide blanc est filtré, remis en suspension dans 450 mL d'eau chaude et agité à 50°C pendant 30 minutes. Le solide blanc est à nouveau filtré, dissous dans

le chloroforme. L'excédent d'eau est séparé de la phase organique par décantation. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée. Solide blanc ($r = 72\%$).

RMN ^1H (CDCl_3) : 2,4 (s, 12H) ; 3,4 (s, 9H) ; 7,3 (d, 6H) ; 7,7 (d, 6H).

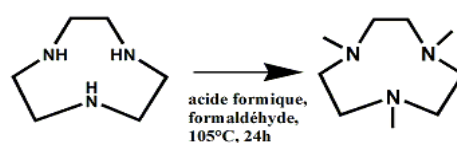
- 1,4,7-triazacyclononane



6,44 g de 1,4,7-tritosyl-1,4,7-triazacyclononane sont ajoutés à 15 mL d'acide sulfurique 96% et porté à 120°C sous argon pendant 4 jours. Après retour à l'ambiante, le brut réactionnel est versé sur un mélange refroidi (0°C) d'éthanol (70 mL) et d'éther (18 mL). La suspension est agitée 30 minutes et filtrée. Le précipité aggloméré est filtré puis repris dans 15 mL d'acide bromhydrique 48% pendant la nuit. Le précipité blanc dispersé est filtré, lavé à l'éthanol et à l'éther, puis séché à l'étuve (60°C). Le solide est mis en suspension dans le toluène. Une solution de 1 g de soude dans 2 mL d'eau est ajoutée. La phase aqueuse est éliminée grâce à un appareil de Dean Stark. La phase organique est séparée, les sels de NaBr sont lavés au toluène chaud. Les phases organiques sont réunies et évaporées. Huile incolore ($r = 53\%$).

RMN ^1H (CDCl_3): 2,7 (s, 12H).

- 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane.



La triamine méthylée a été synthétisée selon la procédure décrite par Barefield et Wagner.⁴

Une solution contenant 1 g de 1,4,7-triazacyclononane, 8 mL d'acide formique 98% et 7 mL de formaldéhyde 40% est portée à ébullition pendant 24 heures. Le mélange est ensuite transféré avec 5,5 mL d'eau dans un bécher de 50 mL et refroidit dans un bain de glace. Ajouter ensuite sous agitation une solution de soude jusqu'à atteindre un $\text{pH} > 12$. La température ne doit pas dépasser 25°C lors de l'addition. La solution est ensuite extraite 5 portions de 10 mL de chloroforme. Les fractions sont

séchées sur NaSO₄ anhydre. Les fractions sont ensuite filtrées puis réunies et évaporées sous vide jusqu'à obtenir un résidu huileux.

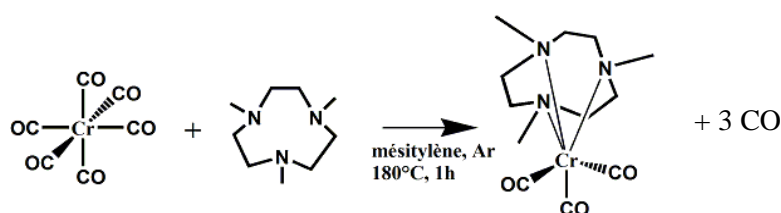
Huile incolore (r = 68 %).

RMN ¹H (CDCl₃): 2,3 (s, 9H); 2,6 (s, 12H).

MS (ESI⁺) m/z (%) : 172,1 [M + H⁺]

Synthèse du ligand [(Me₃TacnCr)(dmg)₃](ClO₄)₂.CH₃OH.

- MeTacnCr(CO)₃



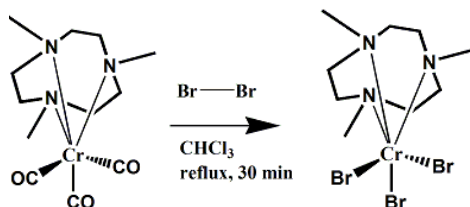
La synthèse de ce complexe a été réalisée selon le protocole décrit par Chaudhuri *et col.*⁵

174 mg de Me₃Tacn et 222,26 mg de Cr(CO)₆ sont dégazés sous argon puis 10 mL de mésitylène sont ajoutés. Le mélange est à nouveau dégazé sous argon puis est chauffé à 180°C pendant quelques heures sous atmosphère d'argon. Au cours du reflux, le mélange est constamment agité manuellement afin de resolubiliser le Cr(CO)₆ qui se sublime. Le mélange est ensuite laissé une nuit à température ambiante. La poudre jaune est filtrée sur fritté et lavé au benzène et à l'éther.

Poudre jaune (r = 70 %).

MS (ESI⁺) m/z (%) : 307 [M]

- Cr(Br)₃(Me₃Tacn)



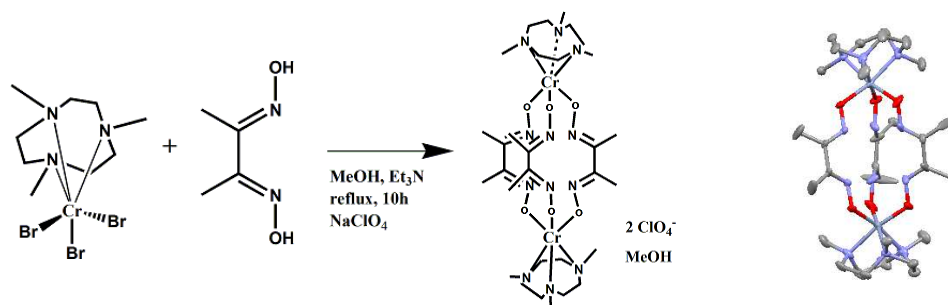
200 mg de Cr(Me₃Tacn)(CO)₃ sont mis en suspension dans 3,2 ml de chloroforme dégazé sous argon. 97,4 µL de Br₂ dissous dans 1,3 ml de chloroforme sont ajoutés à l'ampoule de coulée au goutte à

goutte. Le milieu est ensuite porté à reflux pendant 30 minutes puis refroidi, filtré et lavé au chloroforme.

Poudre verte ($r = 85\%$).

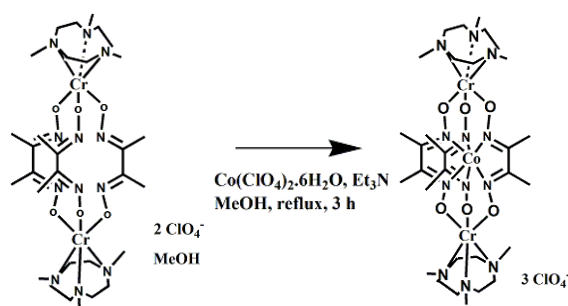
MS (ESI⁺) m/z (%) : 463 [M]

- Synthèse de $[(CH_3TacnCr)(dmg)_3](ClO_4)_2 \cdot CH_3OH$.



À 7 mL de méthanol dégazé sous argon sont ajoutés 110 mg de complexe $MeTacnCr(Br)_3$, 41,37 mg de ligand diméthylglyoxime et 99,2 μL de triéthylamine. Le mélange est porté à reflux pendant 10 heures et la couleur passe du vert au rouge foncé après quelques heures. 167,14 mg de perchlorate de sodium dissous dans 1 ml de méthanol sont ajoutés au mélange. On observe alors un précipité rouge brillant. Le composé est cristallisé dans un mélange DMF/Méthanol et est de couleur rouge.

- Synthèse du complexe final $[Co^{III}(dmg)_3(Me_3(tacn)Cr^{III})_2](ClO_4)_3$



Sous atmosphère d'argon, 1 équivalent de complexe-ligand $[(Me_3(tacn)Cr^{III})(dmg)_3](ClO_4)_2 \cdot CH_3OH$ est mis en suspension dans du méthanol dégazé, puis 2,8 équivalents de triéthylamine sont ajoutés. De l'argon est mis à buller dans la solution pendant 10 minutes puis 10 équivalents de $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ sont rapidement introduits. Le mélange est chauffé trois heures au reflux sous argon. Le mélange est

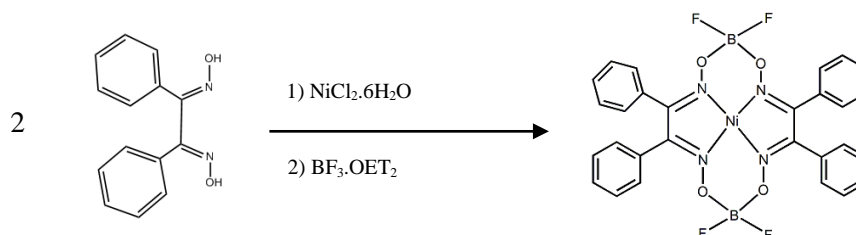
laissé à température ambiante pendant plusieurs heures à l'air. Un précipité marron-rouge se forme, il est filtré sur fritté, et lavé avec du méthanol et de l'éther diéthylique.

MS (ESI⁺) m/z (%) : 889,21

Synthèse du Complexe [7] : [Ni^{II}(dpg)₂(BF₂)₂]

1^{ère} étape : NiCl₂.6H₂O + 2 dpgH₂ → [Ni^{II}(dpgH)₂]

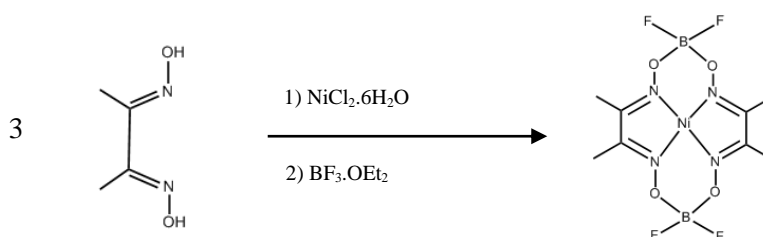
2^{ème} étape : [Ni^{II}(dpgH)₂] + BF₃.OEt₂ → [Ni^{II}(dpg)₂(BF₂)₂]



Le ligand est mis en présence de chlorure de nickel hexahydraté dans de l'éthanol. Après quelques minutes, on observe la formation d'un précipité rouge. Le produit est recueilli par filtration puis séché sous vide. La seconde étape consiste à substituer les hydrogènes pontant par des groupements BF₂. Le solide rouge est mis en suspension dans le dichlorométhane (DCM) et 4 eq de trifluoroborane étherate BF₃.OEt₂ sont ajoutés. Tandis que le solide se redissout partiellement, un changement de couleur du rouge vers l'orange est observé. Après quelques heures, la solution est filtrée et le filtrat est évaporé sous vide puis repris dans l'acétone. Après évaporation lente de l'acétone, des cristaux jaunes en forme d'aiguilles sont obtenus. Ces cristaux demeurent trop fins pour effectuer une analyse cristallographique (r = 80%).

MS (ESI⁺) m/z (%) :

Synthèse du Complexe [8] : [Ni^{II}(dmg)₂(BF₂)₂]





Ce complexe a été synthétisé en utilisant le même protocole que celui utilisé pour le complexe [7]. Lors de l'ajout de trifluoroborane étherate, un changement de couleur du rouge vers le jaune est observé. Après évaporation lente de l'acétone, des cristaux jaunes en forme d'aiguille sont obtenus. Ces cristaux demeurent trop fins pour effectuer une analyse cristallographique ($r = 77\%$).

MS (ESI⁺) m/z (%) : 388,27

-III- Etudes électrochimiques

Pour effectuer les caractérisations électrochimiques des complexes de cobalt en solution homogène (complexes dissous dans un électrolyte liquide aqueux ou organique), ainsi que des dépôts de particules en phase hétérogène, nous avons utilisé une cellule électrochimique classique à trois électrodes. Elle possède quatre entrées (trois pour les électrodes + une pour la circulation d'un gaz neutre). L'électrode de travail (WE) est une électrode à disque en carbone vitreux de surface géométrique $0,07 \text{ cm}^2$ ou une électrode carrée de carbone vitreux de surface géométrique 1 cm^2 . La contre électrode (CE) est une électrode en platine. L'électrode de référence (RE) usuelle est une électrode au calomel saturé. Avant toute expérience, l'électrode de travail est soigneusement polie en utilisant de la pâte de diamant (particules de $1 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre). L'électrode est ensuite rincée abondamment à l'acétone et séchée avec de l'air comprimé. Nous nous sommes servis d'eau (eau bi-distillée, 18 M.cm de résistivité à 25°C , Millipore) de Diméthylformamide ou d'acétonitrile distillé comme solvant. L'électrolyte support est le perchlorate de sodium NaClO_4 . Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'argon.

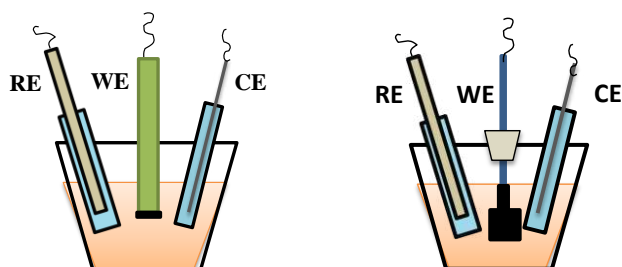


Figure 1 : Cellule électrochimiques utilisées pour la caractérisation des complexes et des dépôts de particules : montage à 3 électrodes comprenant une électrode de travail à disque de carbone vitreux (gauche), montage à 3 électrodes comprenant une électrode de travail carrée en carbone vitreux (droite).

-IV- Complexe [9] : [CoPY5(Me)]

Synthèse :

La synthèse du complexe [9] a été réalisée par Berlinguette *et col.* à l'Université British Columbia au Canada.^{6,7}

Caractérisation par voltamétrie cyclique :

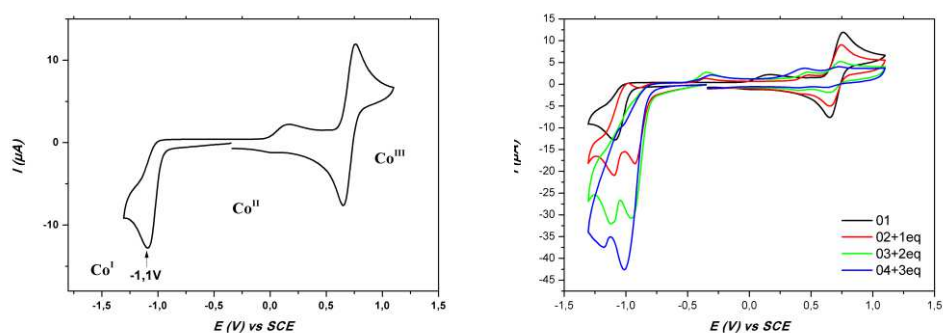


Figure 2 : Voltamogrammes cycliques du complexe [9] (gauche) Electrolyte support : 0,1 M de NaClO_4 . Solvant : diméthylformamide, 0,3 mM. Electrode en carbone vitreux $0,07 \text{ cm}^2$. $\nu = 100 \text{ mV/s}$. Sous ajouts d'acide perchlorique (droite).

-V- Caractérisation des MOFs par DRX

Synthèse combinatoire à partir du complexe [3]

La Figure 3 présente les différents diffractogrammes obtenus pour les différentes conditions de synthèse réalisées dans le DMF.

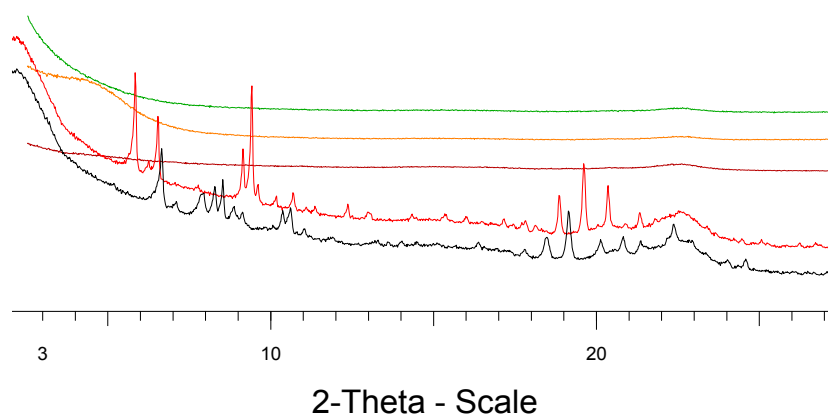


Figure 3 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le diméthylformamide : phase 1 (noire), phase 2 (rouge), $\gamma = 0$ (brun), $\gamma = 1$ (orange), $\gamma = 2$ (vert).

La Figure 4 présente les diffractogrammes obtenus pour les différentes conditions de synthèse réalisées dans le mélange DMF/MeOH.

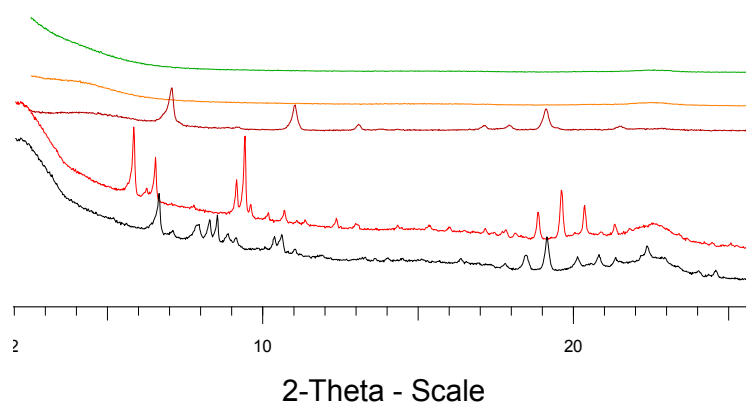


Figure 4 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le mélange DMF/MeOH : phase A (noire), phase B (rouge), $\gamma = 0$ (brun), $\gamma = 1$ (orange), $\gamma = 2$ (vert).

Synthèse combinatoire à partir du complexe [4]

La Figure 5 présente les diffractogrammes obtenus pour les différentes conditions de synthèse réalisées dans l'eau.

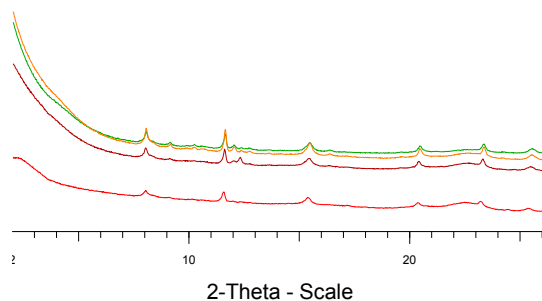


Figure 5 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le DEF: phase A (rouge), $\gamma = 0$ (brun), $\gamma = 1$ (orange), $\gamma = 2$ (vert).

La Figure 6 présente les diffractogrammes obtenus pour les différentes conditions de synthèse réalisées dans le mélange DMF/MeOH.

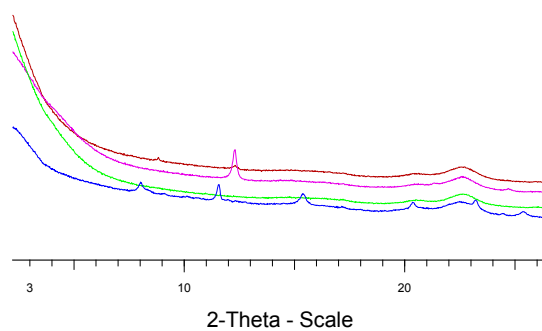


Figure 6 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le mélange DMF/MeOH: phase A (bleu), $\gamma = 0$ (vert), $\gamma = 1$ (rose), $\gamma = 2$ (rouge).

Synthèse combinatoire à partir du complexe [3], approche par modulation et influence d'une base.

La Figure 7 présente les différents diffractogrammes obtenus dans le DEF en présence de diéthylamine.

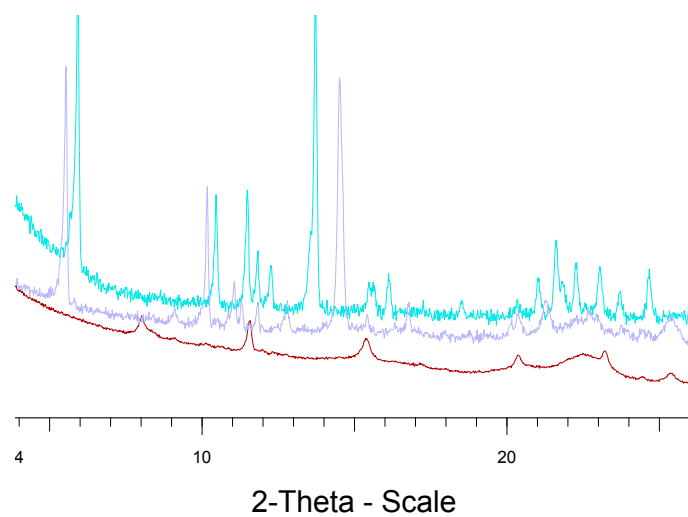


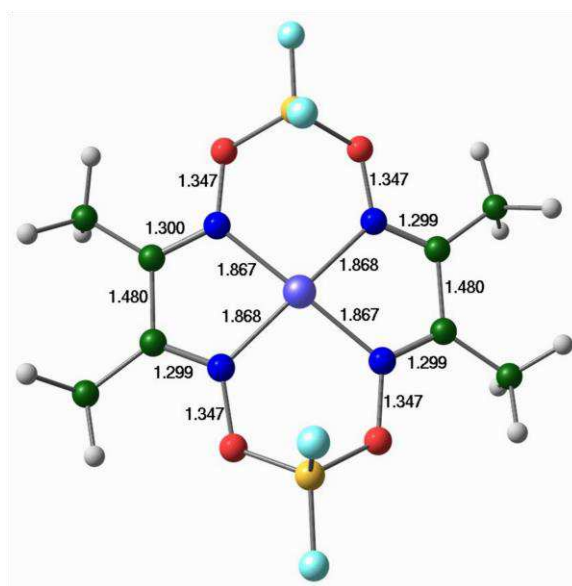
Figure 7 : Diffractogrammes des poudres obtenues dans le DEF en présence de diéthylamide: phase A (rouge), Phase B (violet), $\delta = 1$ (turquoise).

-VI-Calculs DFT

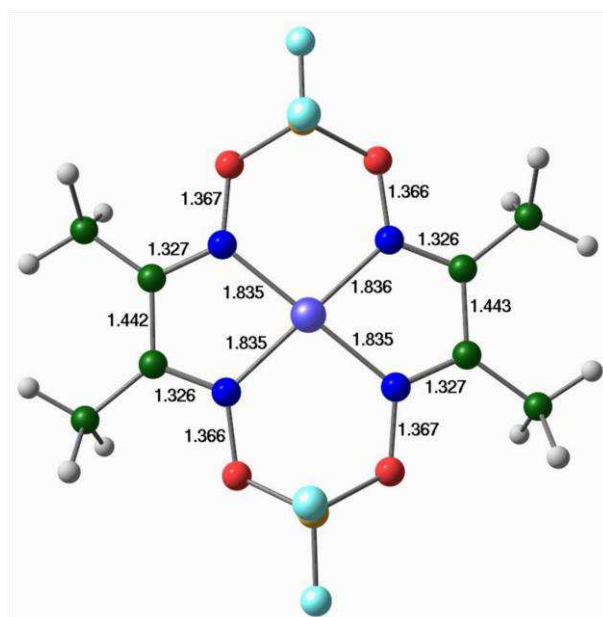
Complexe [8]

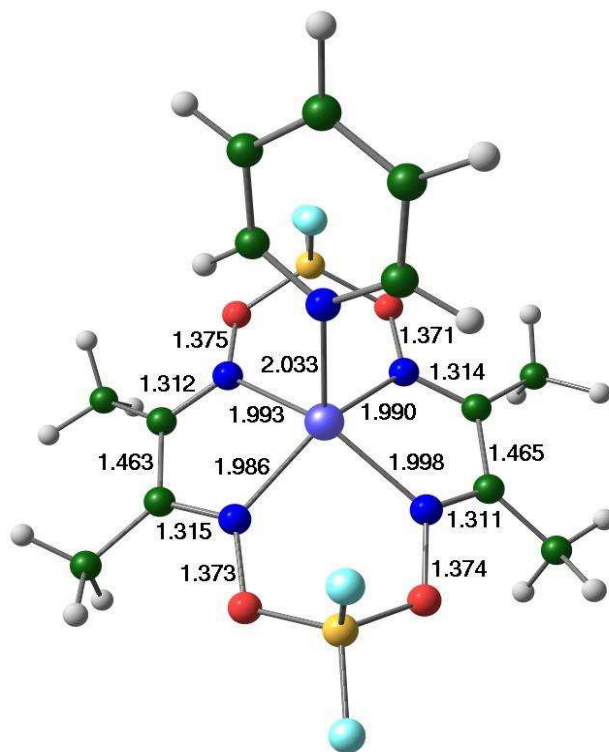
1/ Géométries

[8]: complexe parent



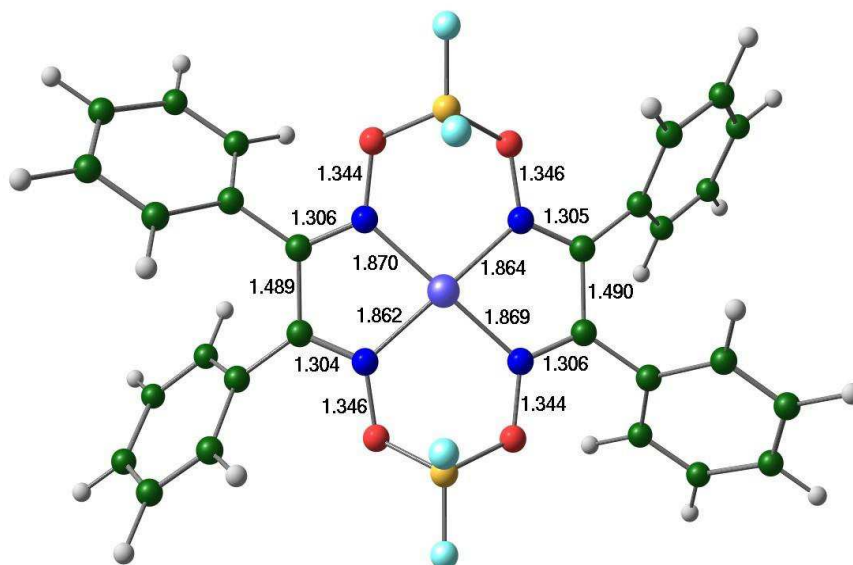
[8]: complexe réduit



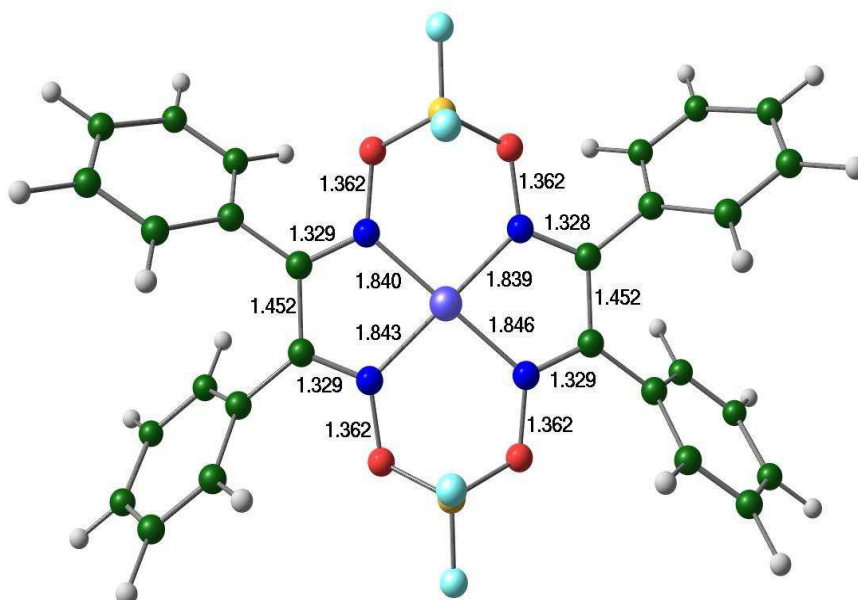
[8-pyr]⁻: complexe réduit

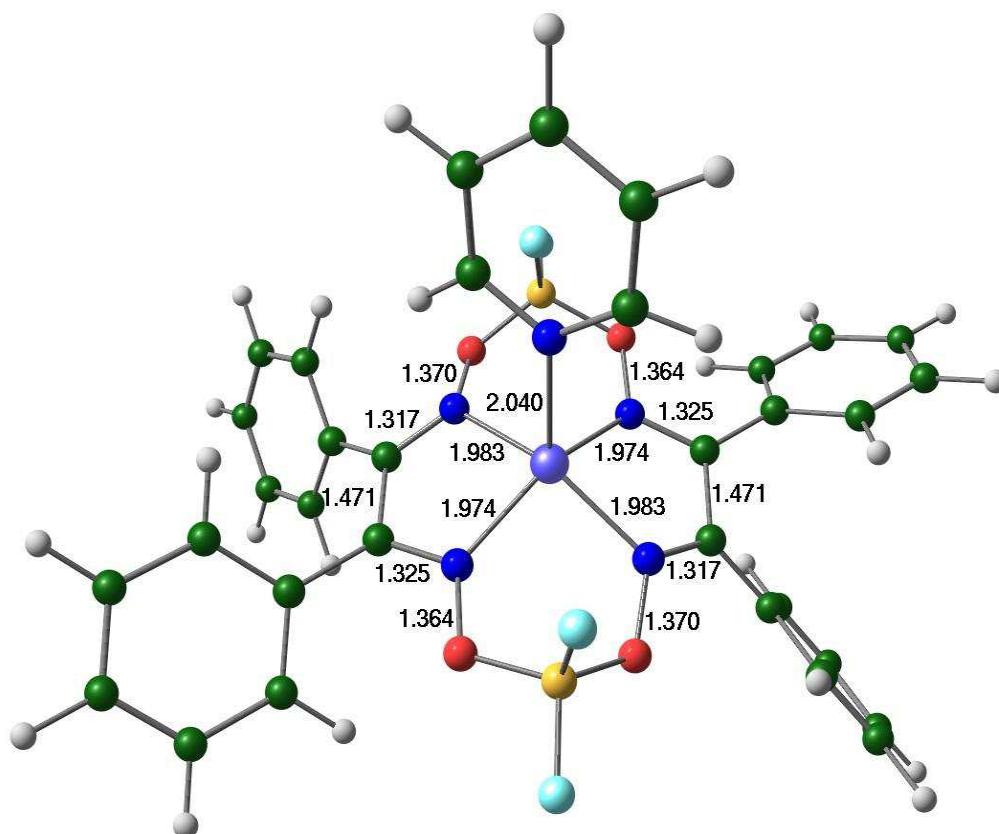
Complexe [7]

[7]: complexe parent



[7]: complexe réduit



[7-pyr]: complexe réduit**2/ Energies**

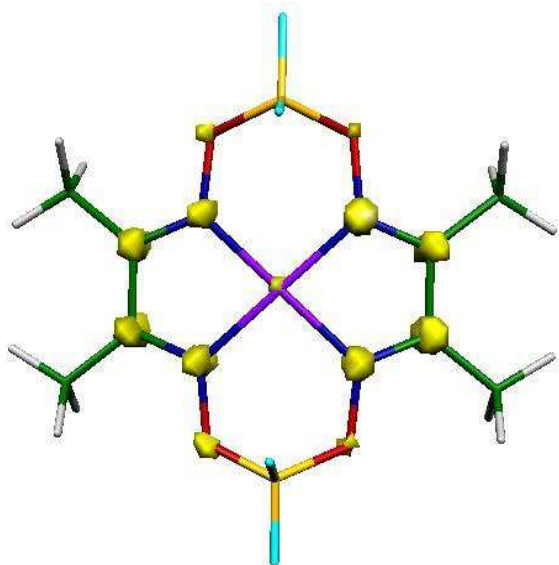
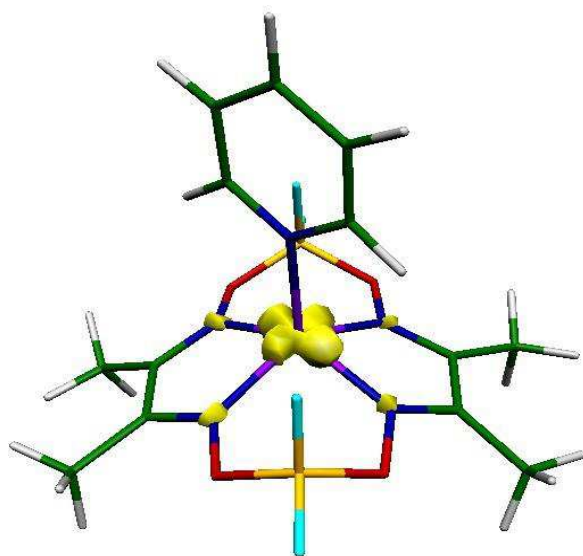
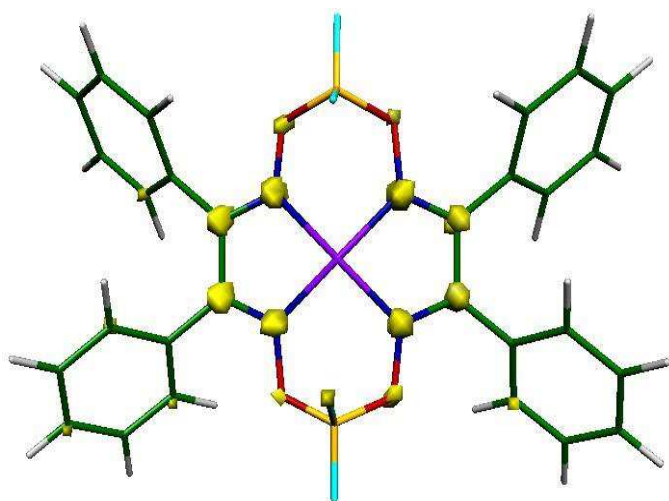
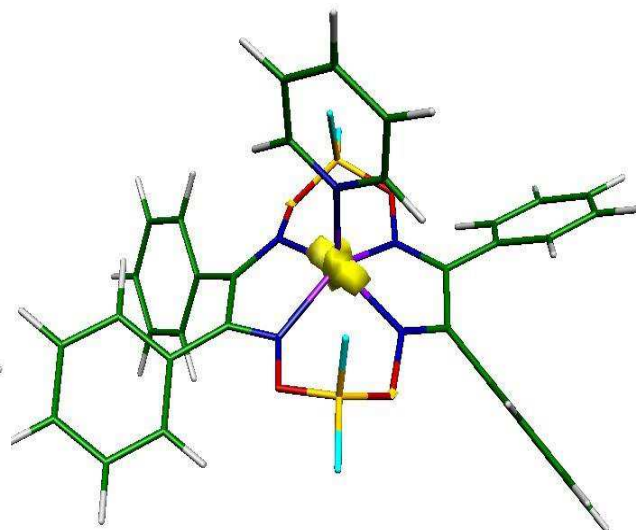
System	E (Eh)	Stability (kcal/mol)
[7] electronic energy	-2789.55199474	-
[7] (1) electronic energy + ZPE	-2789.29440402	-
[pyr] electronic energy	-248.21316186	-
[pyr](2) electronic energy + ZPE	-248.12081732	-
" [7] + [pyr] " electronic energy	-3037.7651566	4.39
" [7] + [pyr] " summ (1) +(2) ZPE	-3037.41522134	3.18
[7-pyr] electronic energy	-3037.77214795	-
[7-pyr] electronic energy + ZPE	-3037.42029492	0
System	E (Eh)	Stability (kcal/mol)

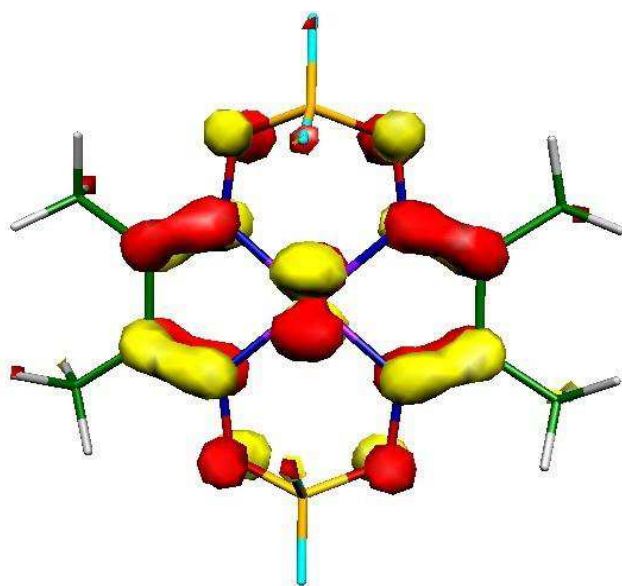
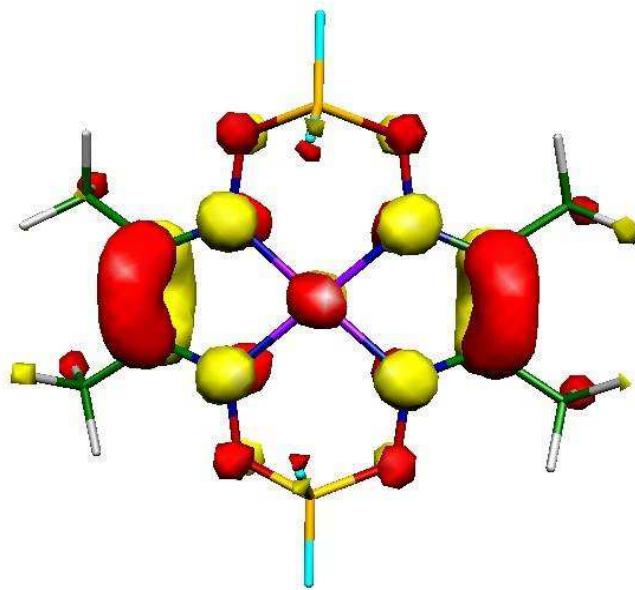
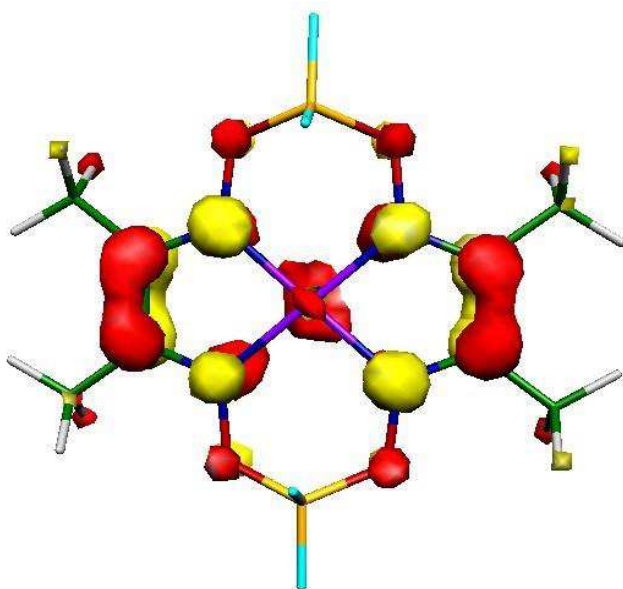
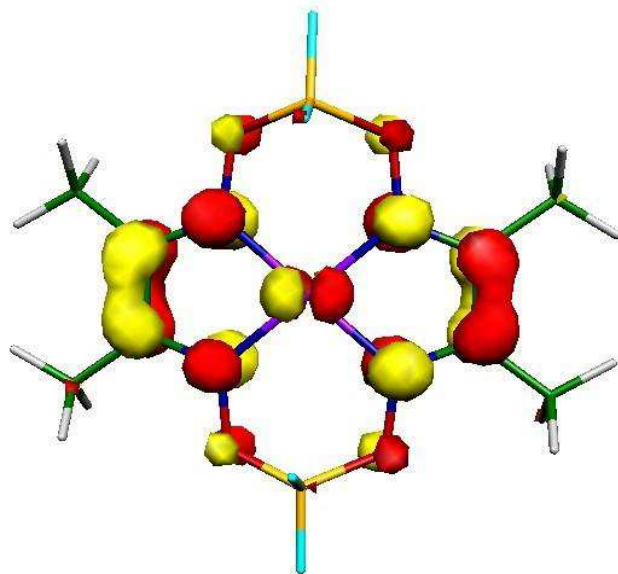
[8] electronic energy	-3556.25264729	-
[8] (1) electronic energy + ZPE	-3555.77487286	-
[pyr] electronic energy	-248.21316186	-
[pyr](2) electronic energy + ZPE	-248.12081732	-
“ [8] + [pyr] ” electronic energy	-3804.46580915	4.56
“ [8] + [pyr] ” summ (1) +(2) ZPE	-3803.89569018	3.20
[8-pyr] electronic energy	-3804.47308056	-
[8-pyr] electronic energy + ZPE	-3803,90079158	0

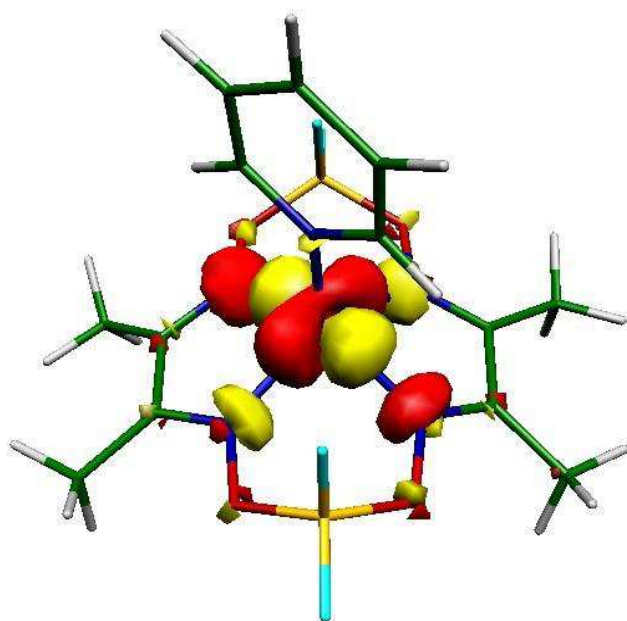
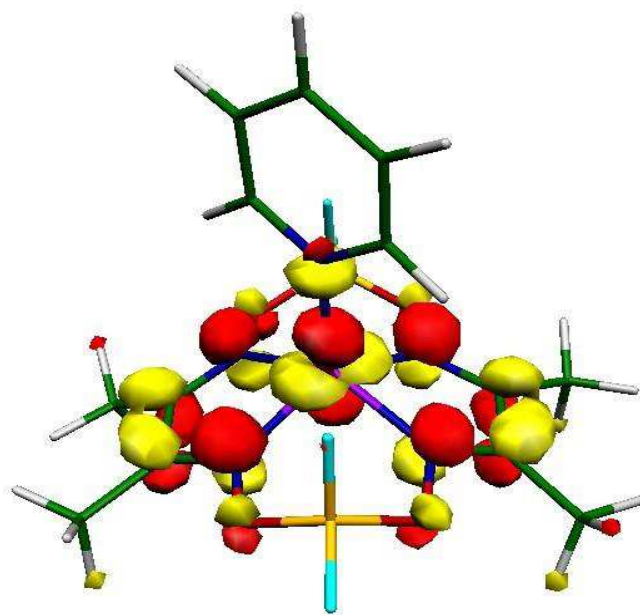
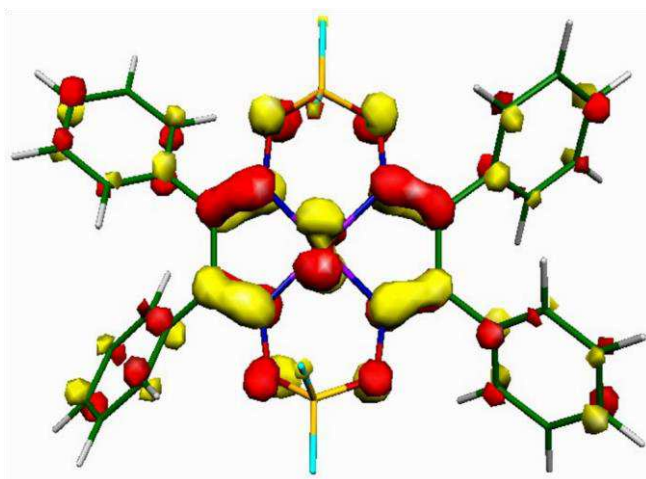
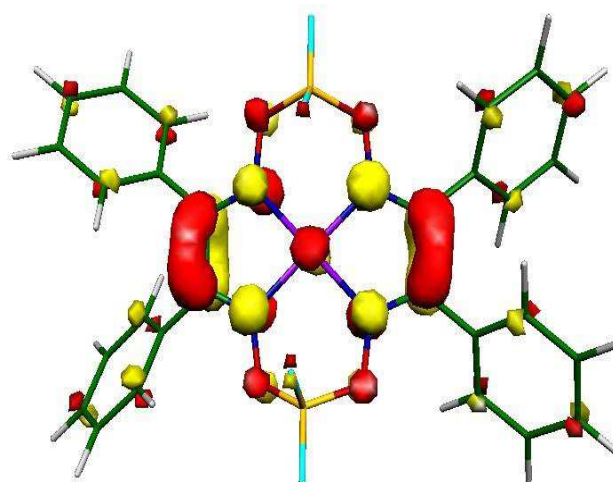
3/ Electronique

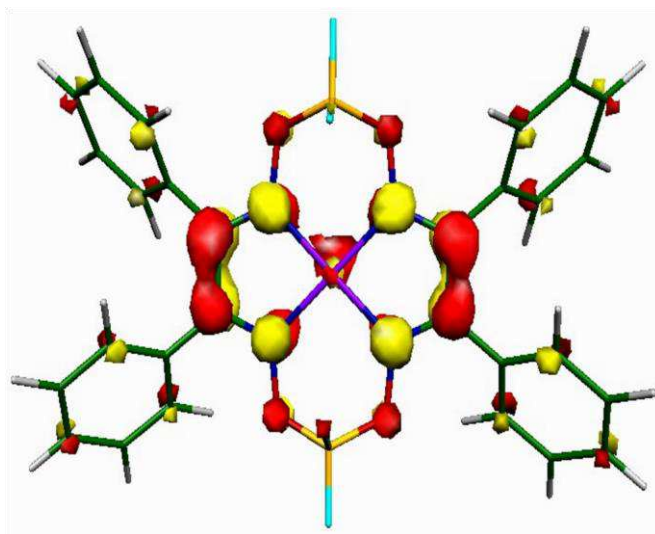
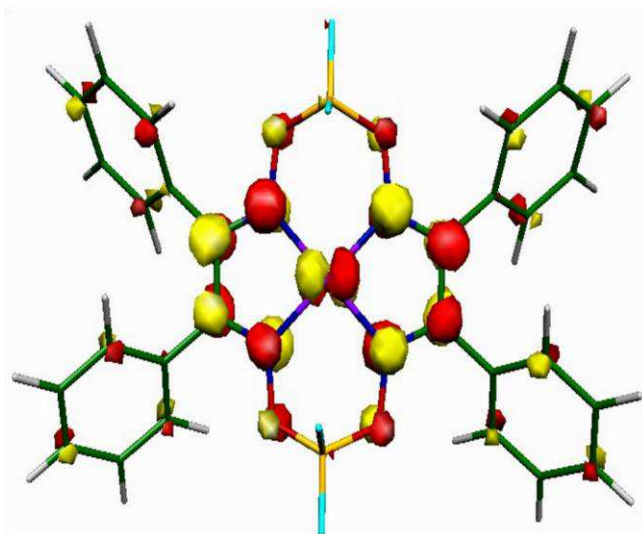
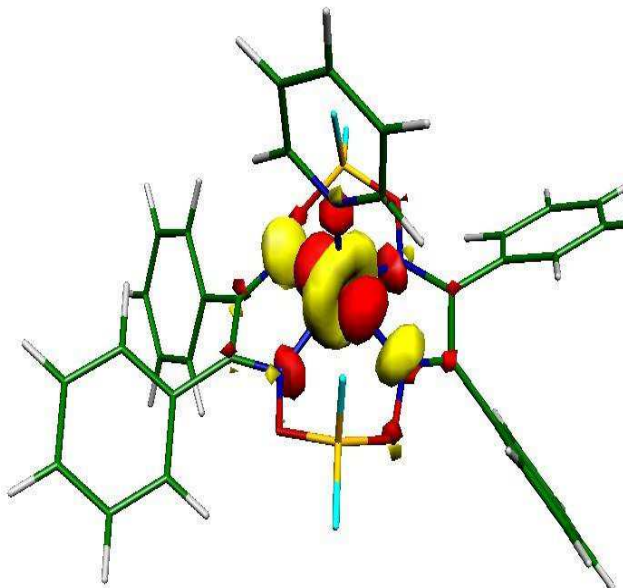
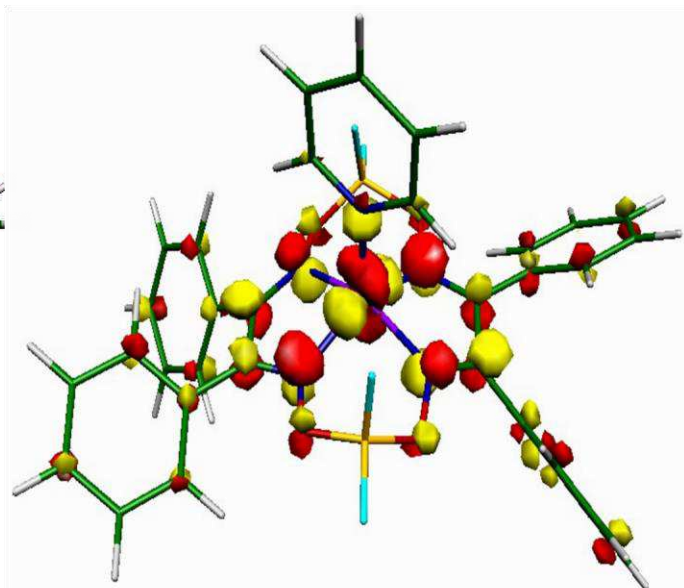
Mulliken Spin Population Analysis

Complex	Ni	N1	N2	N3	N4	C1	C2	C3	C4	O1	O2	O3	O4
[7]⁻	0.029	0.104	0.111	0.105	0.112	0.117	0.106	0.117	0.107	0.014	0.016	0.014	0.016
[7-pyr]⁻	1.176	0.014	0.014	0.007	0.008	- 0.050	- 0.061	- 0.055	- 0.066	0.001	0.000	0.000	0.000
[8]⁻	0.012	0.112	0.115	0.116	0.113	0.095	0.094	0.094	0.095	0.016	0.014	0.014	0.016
[8-pyr]⁻	1.137	0.013	0.001	0.013	0.001	- 0.029	- 0.048	- 0.029	- 0.048	- 0.001	0.000	- 0.001	0.000

Populations de spin**[8]: complexe réduit****[8-pyr]: complexe réduit****[7]: complexe réduit
réduit****[7-pyr]: Ni-DPG complexe**

Orbitales moléculaires**[8]: complexe parent****HOMO: 22% Ni, 31% N, 19% O, 18%C****LUMO: 10% Ni, 35% N, 8% O, 38%C****[8]: complexe réduit****SOMO: 10% Ni, 35% N, 8% O, 38%C****LUMO: 8% Ni, 45% N, 8% O, 35%C**

[8-pyr]: complexe réduit**SOMO: 81%Ni, 14% N, 2% O, 1%C****LUMO: 21% Ni, 38% N, 7% O, 25%C****[7]: complexe parent****HOMO: 18%Ni, 28% N, 21% O, 28%C
%C****LUMO: 9% Ni, 34% N, 9% O, 45**

[7]: complexe réduit**SOMO: 9% Ni, 34% N, 9% O, 45 %C****LUMO: 8% Ni, 45% N, 10% O, 33%C****[7-pyr]: complexe réduit****SOMO: 80% Ni, 13% N, 2% O, 3%C****LUMO: 25% Ni, 34% N, 8% O, 28%C**

3/ Propriétés**MOs energies**

System	$E_{\text{HOMO}}/ E_{\text{SOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta E (\text{eV})$	$\Delta E (\text{kcal/mol})$
[7]	-5.7347	-3.9084	1.83	42.1
[7] ⁻	-2.728	-1.678	1.05	24.2
[7-pyr] ⁻	-2.175	-1.454	0.72	16.6
[8]	-5.5251	-3.9093	1.62	37.3
[8] ⁻	-3.014	-2.073	0.94	21.7
[8-pyr] ⁻	-2.567	-1.674	0.89	20.6

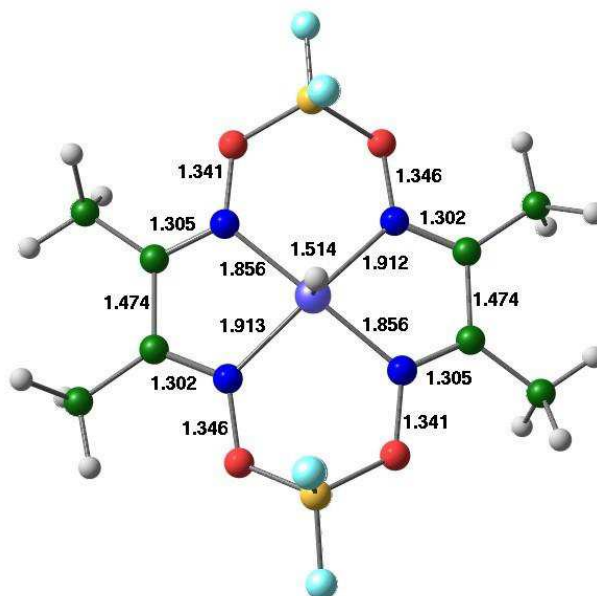
EPR parameters

System	g_{min}	g_{mid}	g_{max}	g_{iso}
[7] ⁻	1.994	2.000	2.001	1.998
[7-pyr] ⁻	2.125	2.161	2.171	2.153
[8] ⁻	1.994	1.999	2.001	1.998
[8-pyr] ⁻	2.113	2.137	2.188	2.146

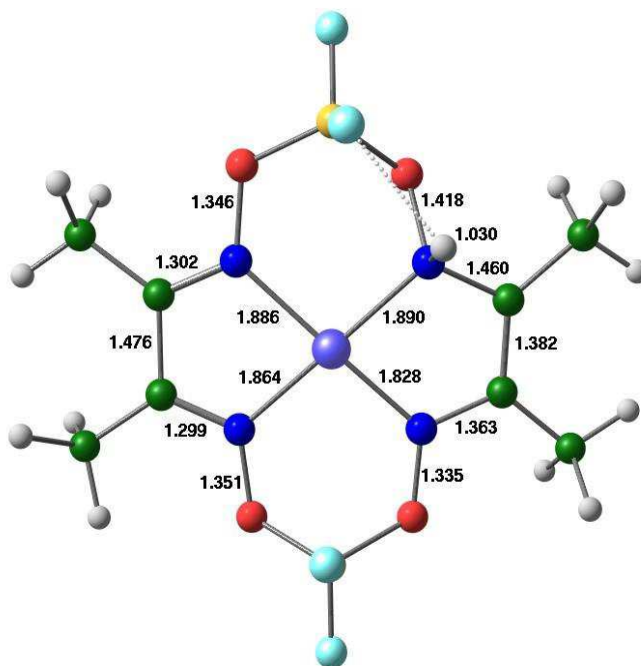
Complexe [8] protonné

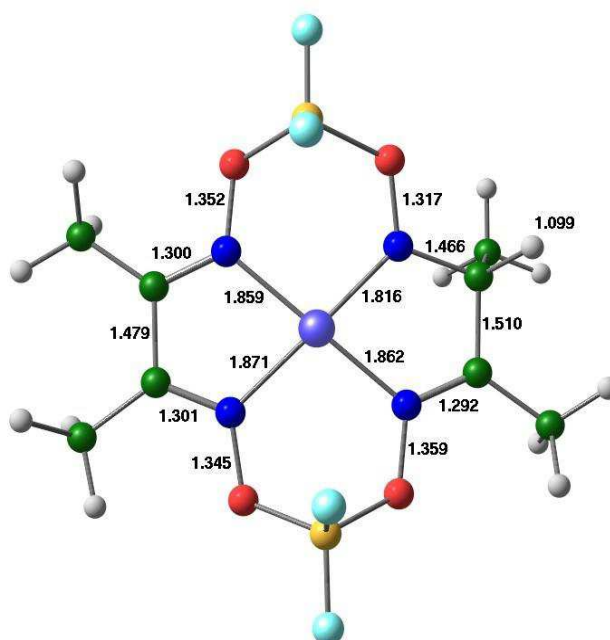
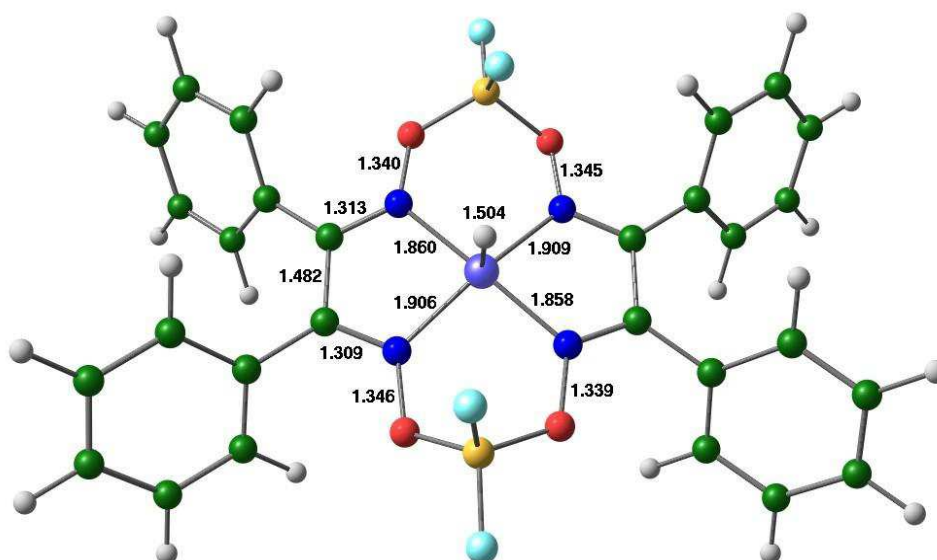
1/ Geometries

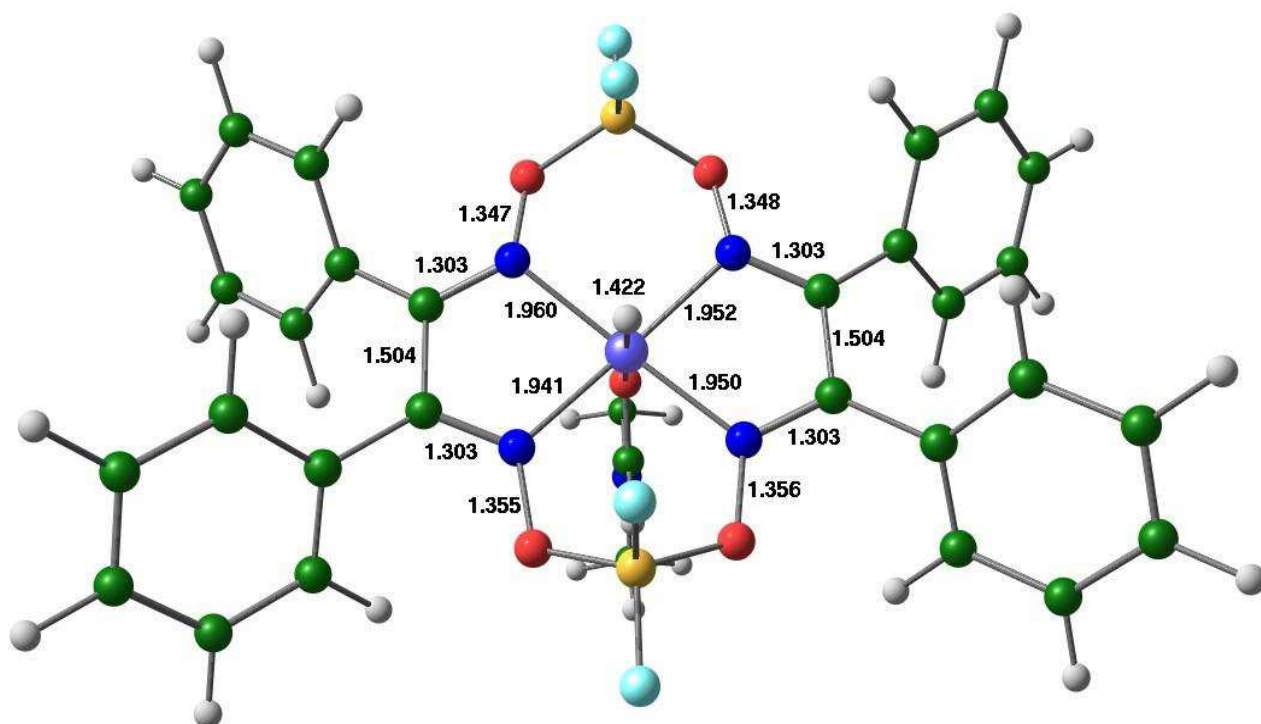
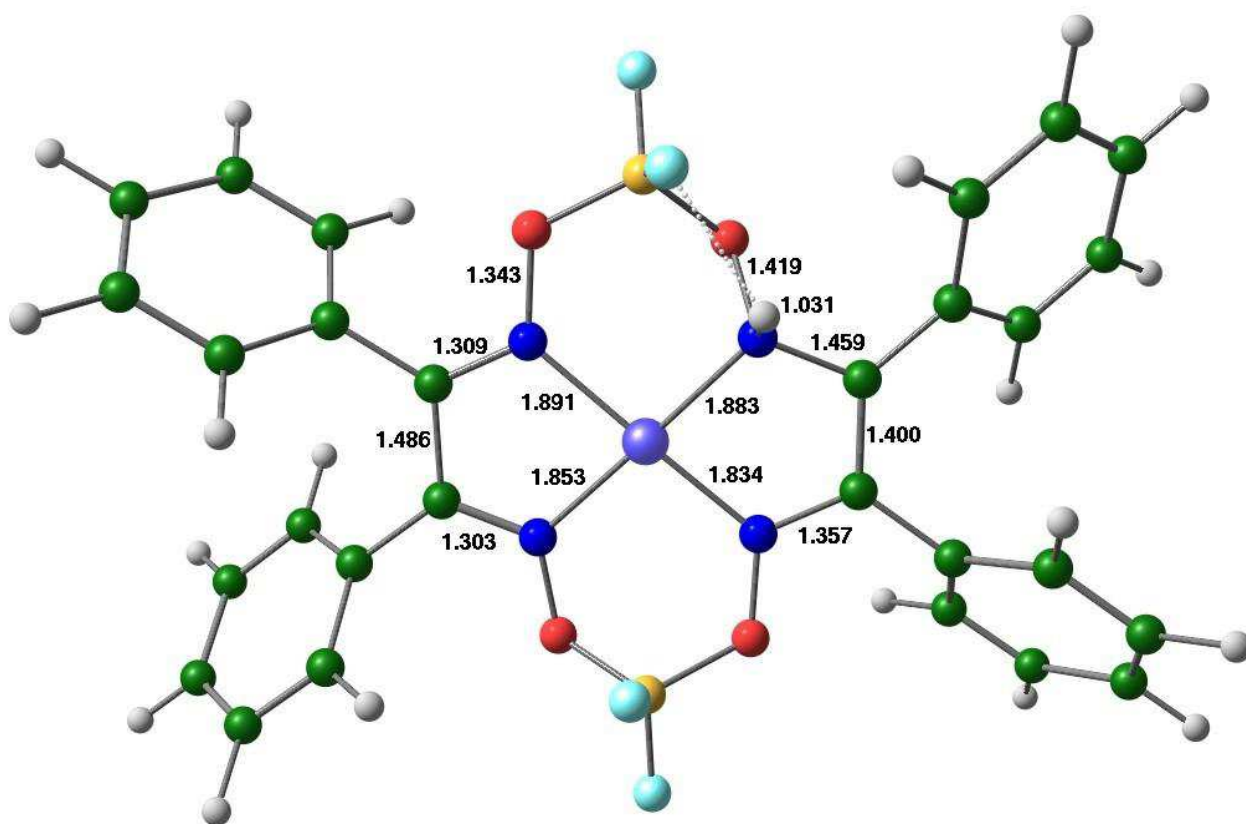
[8-H]: H-métal

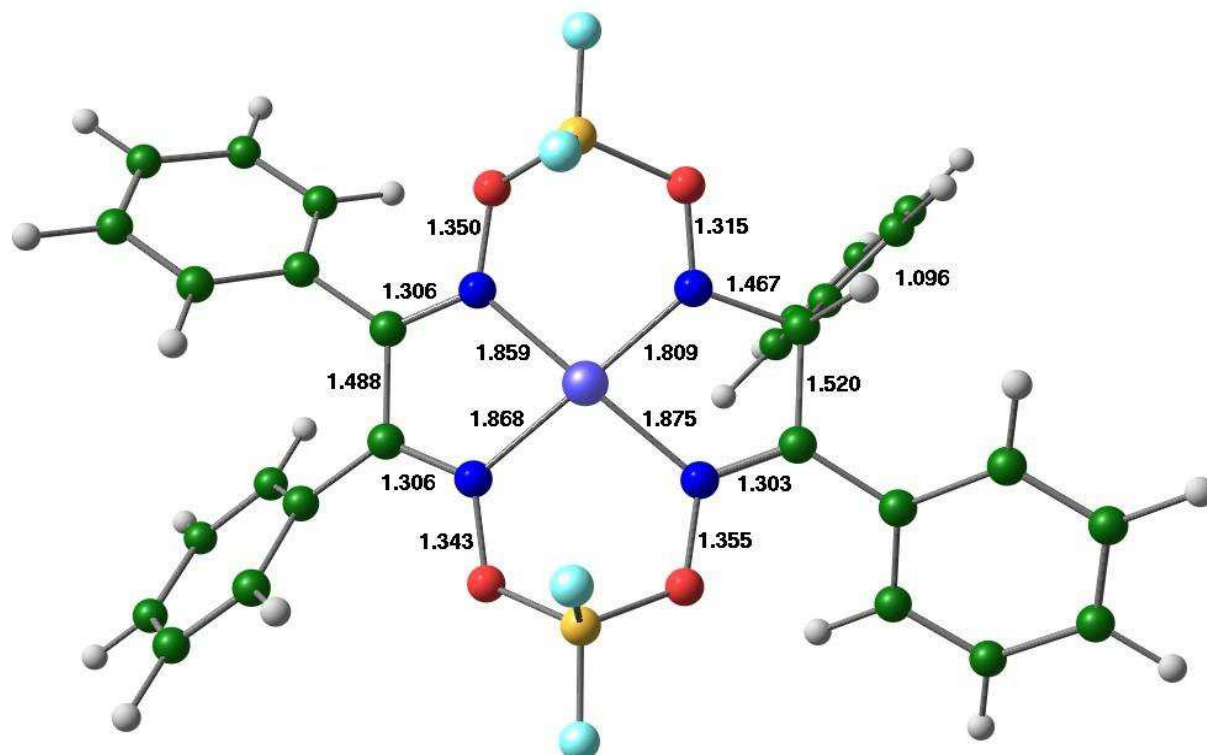


[8-H]: H-Ligand amine



[8-H]: H-Ligand carbone**Complexe [7] protonné****[7-H]: H-métal**

[7-H]: H-métal DMF**[7-H]: H-Ligand amine**

[7-H]: H-Ligand amine**2/ Energetique**

DMG complexes

System	E (Eh)	Stability (kcal/mol)
Ni-DMG-Hmet	-2790.038493480	-
“Ni-DMG-Hmet + DMF”	-3038.556924238	18.06
Ni-DMG-Hmet-DMF	-3038.585699511	0
Ni-DMG-Hmet	-2790.038493480	36.47
Ni-DMG-Hlig-amine	-2790.083792874	8.04
Ni-DMG-Hlig-carbene	-2790.096609974	0

→ The most stable species is the complex with protonation on a carbon atom of the ligand.

→ For the case of a protonation on the metal, there is stabilization of the species with DMF.

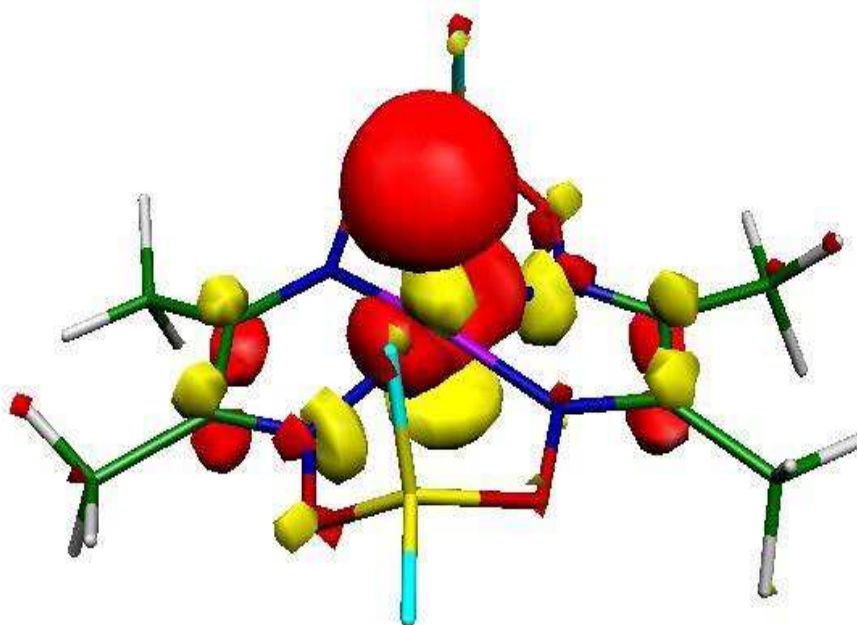
DPG complexes

System	E (Eh)	Stability (kcal/mol)
Ni-DPG-Hmet	-3556.957361303	-
“Ni-DPG-Hmet + DMF”	-3805,475792061	19.07
Ni-DPG-Hmet-DMF	-3805.506182776	0
Ni-DPG-Hmet	-3556.957361303	37.50
Ni-DPG-Hlig-amine	-3557.007006097	6.35
Ni-DPG-Hlig-carbene	-3557.017129048	0

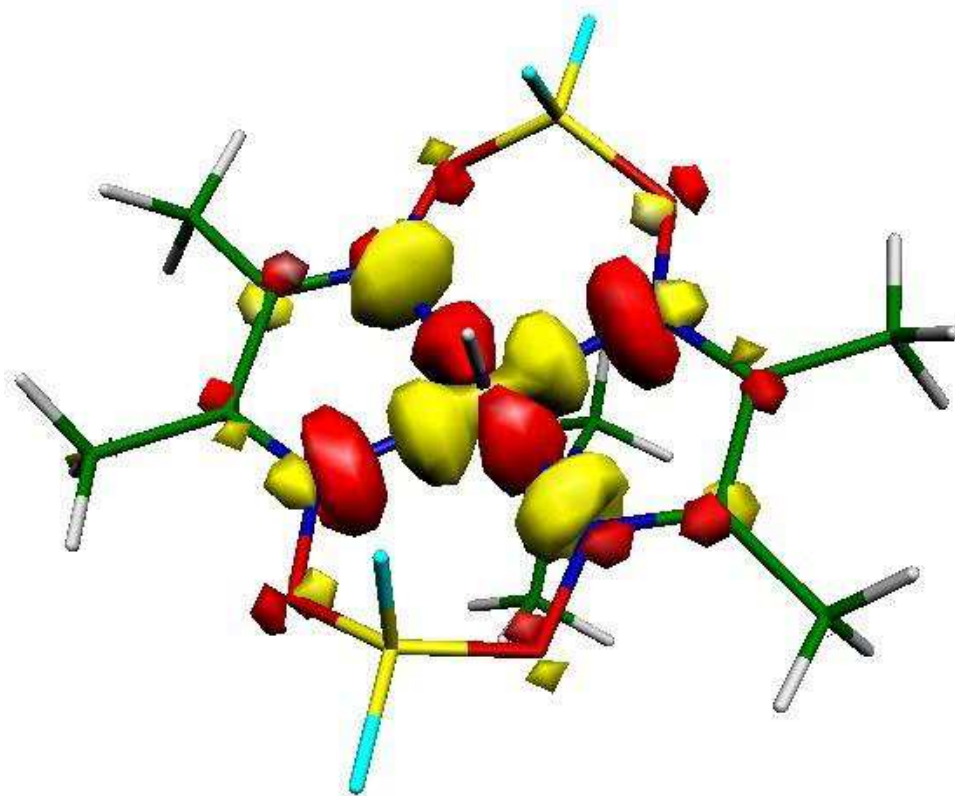
→ The most stable species is the complex with protonation on a carbon atom of the ligand.

→ For the case of a protonation on the metal, there is stabilization of the species with DMF.

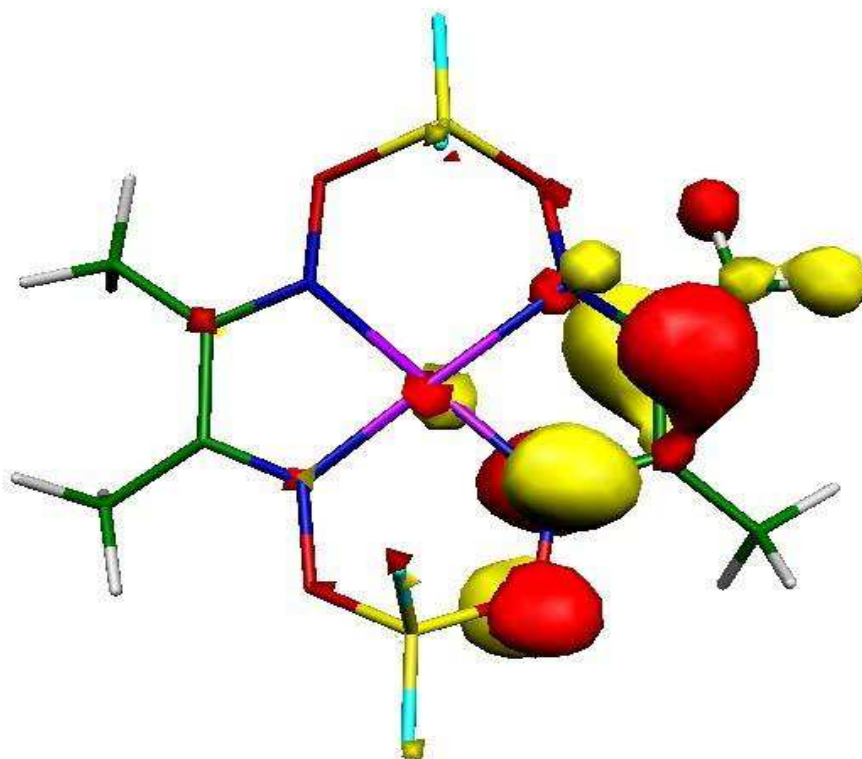
3/ Electroniques



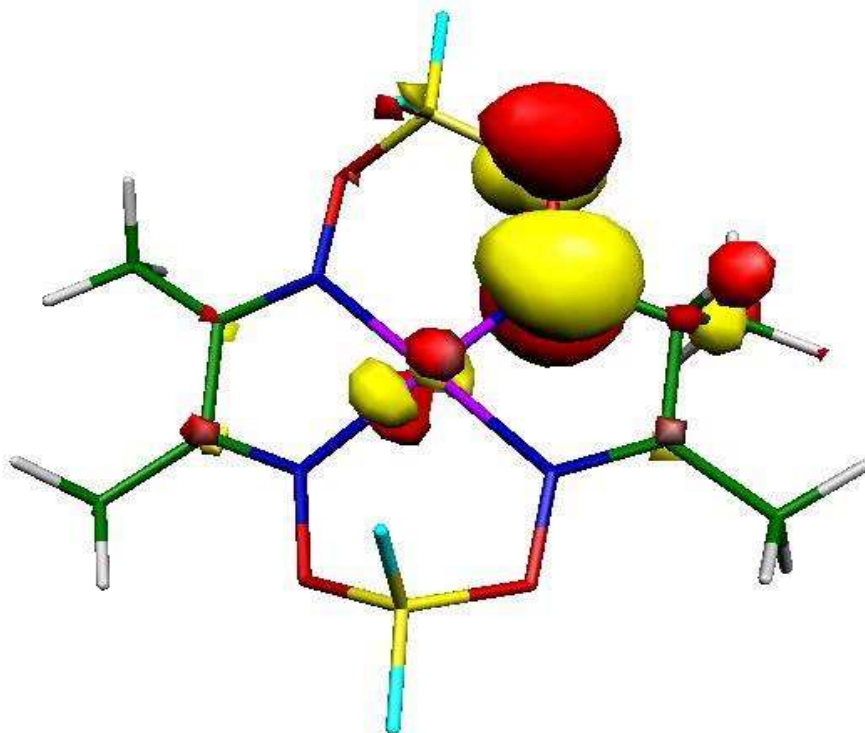
[8-H]: H-métal → Ni(III)-hydrure



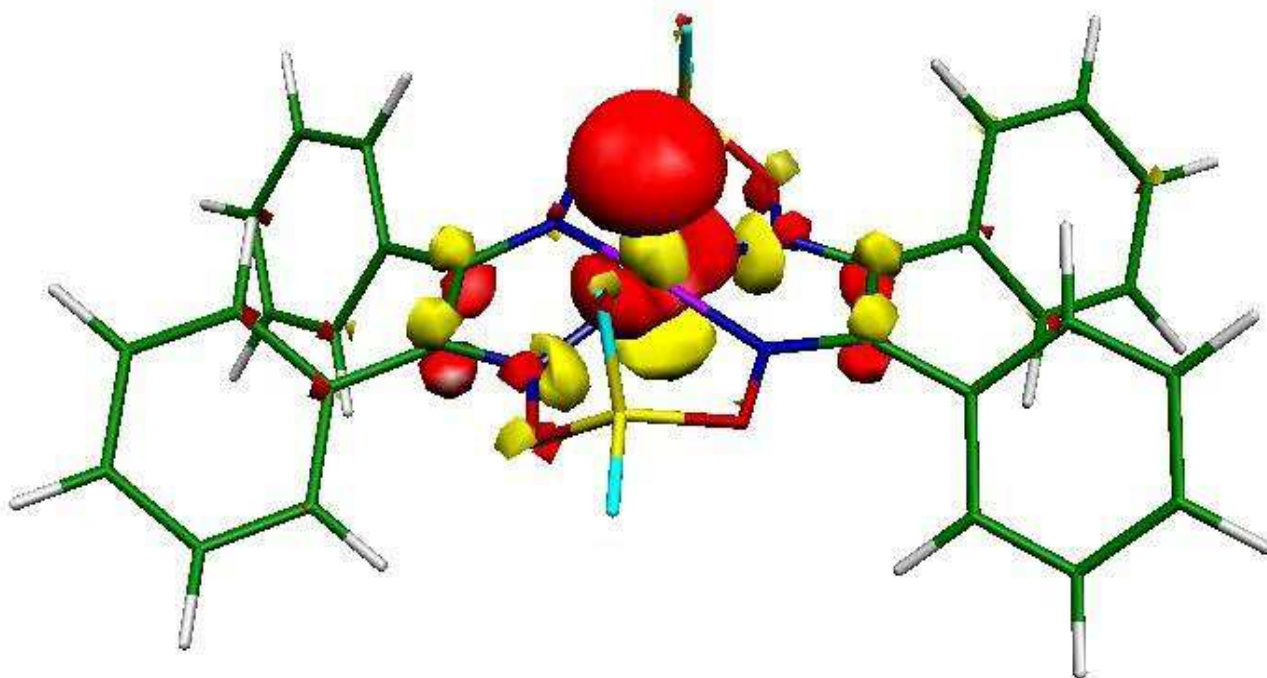
[8-H]: H-métal-DMF \rightarrow Ni(III)-hydrure



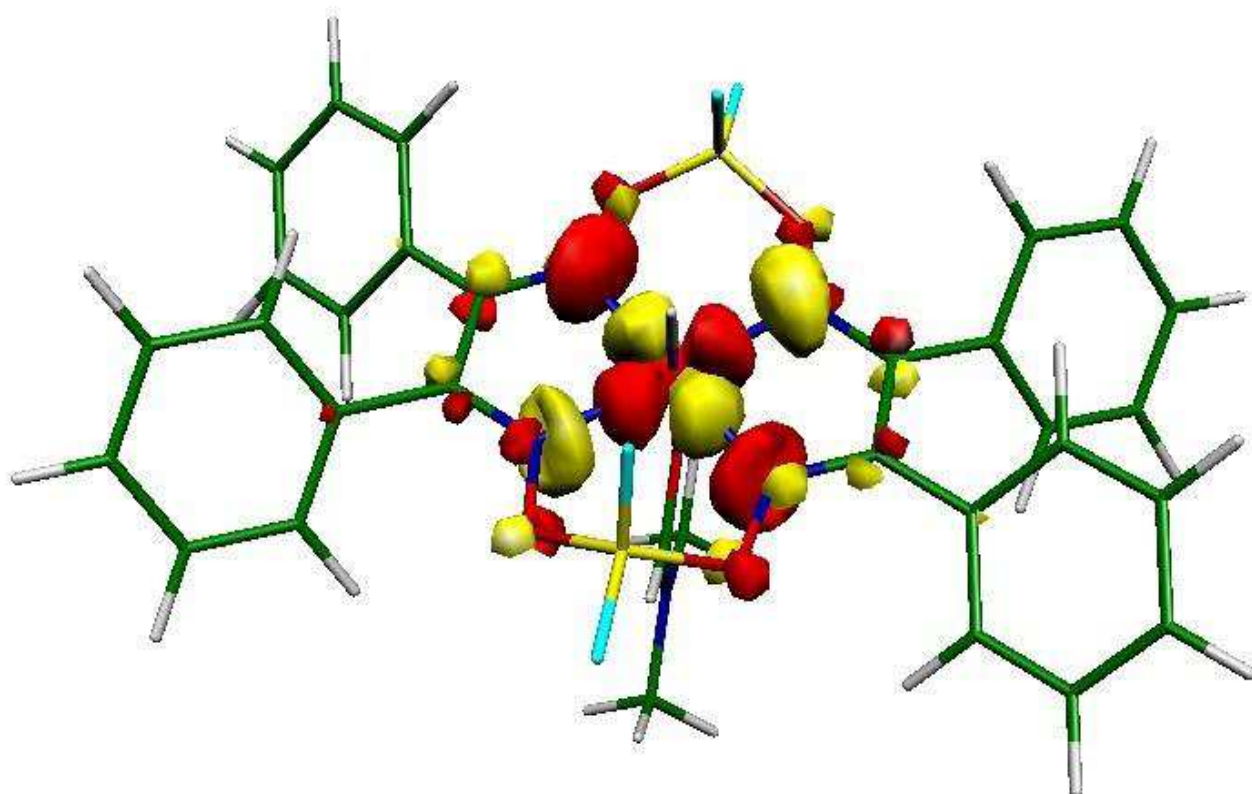
[8-H]: H-Ligand amine \rightarrow ligand radical



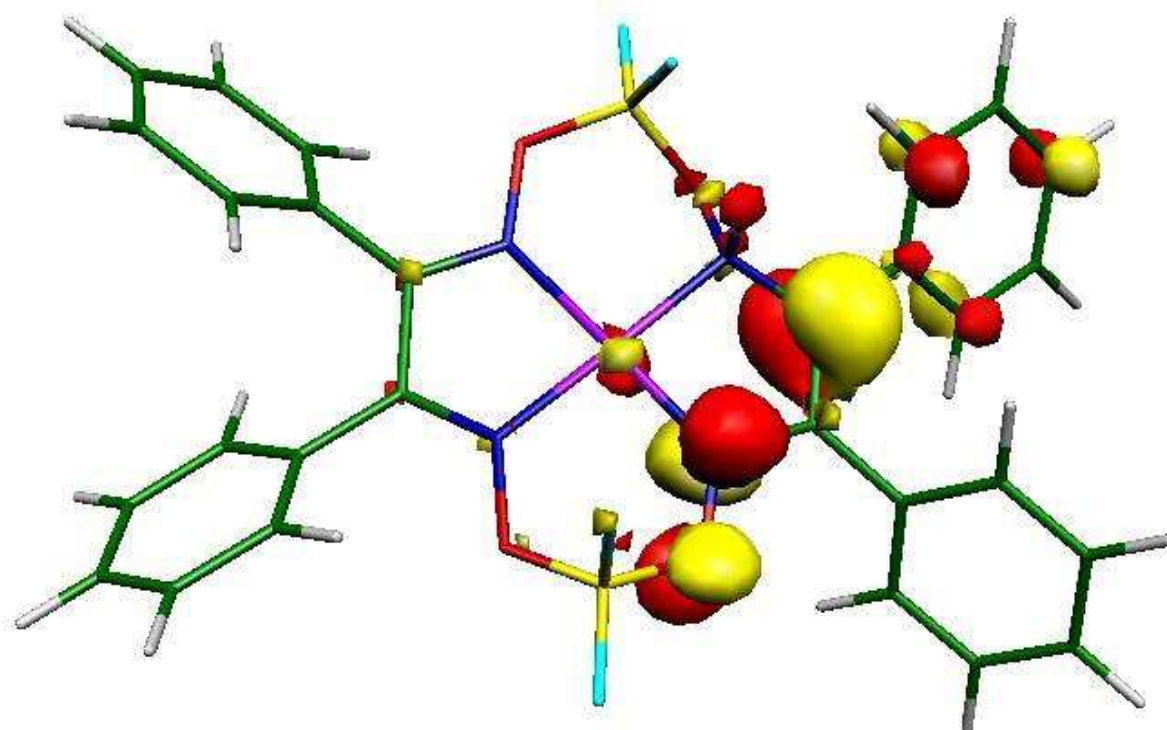
[8-H]: H-ligand carbone \rightarrow ligand radical



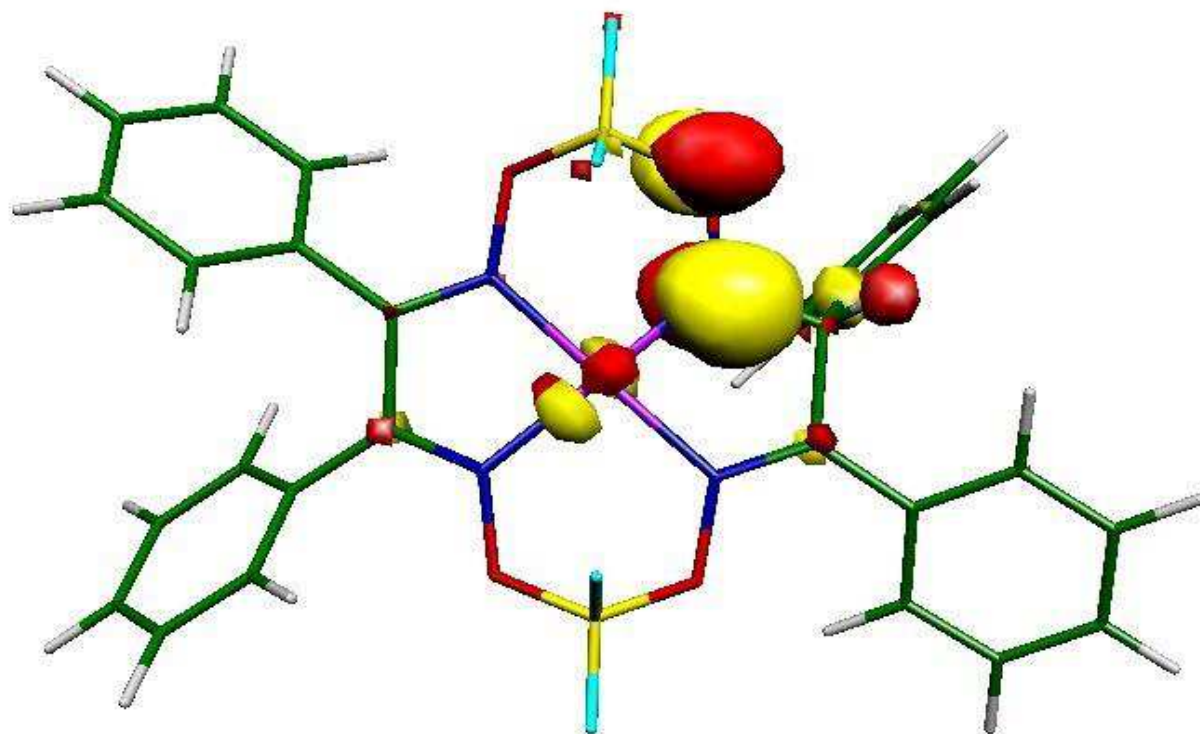
[7-H]: H-métal \rightarrow Ni(III)-hydrure



[7-H]: H-métal DMF \rightarrow Ni(III)-hydrure



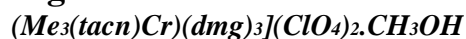
[7-H]: H-Ligand amine \rightarrow ligand radical



[7-H]: H-Ligand carbone → ligand radical

-VII-Données cristallographiques

Ligand



	1296	
Empirical formula	C ₃₁ H ₆₄ Cl ₄ Cr ₂ N ₁₂ O ₁₄	
Formula weight	1074.74	
Temperature	100(1) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.273(6) Å	α = 90.00
	b = 11.955(4) Å	β = 118.641(3)
	c = 14.491(5) Å	γ = 90.00
Volume	4451(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.604 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.805 mm ⁻¹	
F(000)	2248	
Crystal size	0.26 x 0.14 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	2.21 to 36.41°.	
Index ranges	-43 ≤ h ≤ 48, -11 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	10286	
Independent reflections	7674	
Completeness to theta = 26.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	0.9167 and 0.8180	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	10286 / 0 / 341
Goodness-of-fit on F^2	1.028
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0839, wR2 = 0.2329
R indices (all data)	R1 = 0.1085, wR2 = 0.2600
Largest diff. peak and hole	3.715 and -2.510 e.Å ⁻³

Réseau bidimensionnel du complexe [1]

	1167	
Empirical formula	C113 H97 B4 Cd2 Cl4 Co2 N19 O18.49	
Formula weight	2544.66	
Temperature	100(1) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 26.765(3) Å	$\alpha = 90.00$
	b = 24.363(3) Å	$\beta = 101.289(2)$
	c = 19.2301(18) Å	$\gamma = 90.00$
Volume	12297(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.375 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.700 mm ⁻¹	
F(000)	5176	
Crystal size	0.20 x 0.14 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.21 to 25.36°.	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 33, -30 ≤ k ≤ 27, -24 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	24827	
Independent reflections	12576	

Completeness to theta = 25.50°	99.1%
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	0.9725 and 0.8726
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	24827 / 4 / 1469
Goodness-of-fit on F ²	1.105
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0712, wR2 = 0.2013
R indices (all data)	R1 = 0.1549, wR2 = 0.2462
Largest diff. peak and hole	1.678 and -0.782 e.Å ⁻³

Réseau monodimensionnel du complexe [1]

	1307	
Empirical formula	C52 H38 B2 Cd Co N8 O15	
Formula weight	1207.85	
Temperature	100(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 19.2904(12) Å	α = 90.00
	b = 20.3972(12) Å	β = 104.127(2)
	c = 18.8274(10) Å	γ = 90.00
Volume	7184.0(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.117 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.533 mm ⁻¹	

F(000)	2444
Crystal size	0.01 x 0.01 x 0.01 mm ³
Theta range for data collection	1.48 to 23.30°.
Index ranges	-21<=h<=21, -22<=k<=22, -20<=l<=20
Reflections collected	10366
Independent reflections	4805
Completeness to theta = 25.50°	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	0.9947 and 0.9947
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10366 / 11 / 697
Goodness-of-fit on F ²	1.232
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1142, wR2 = 0.3425
R indices (all data)	R1 = 0.2132, wR2 = 0.4030
Largest diff. peak and hole	1.247 and -0.819 e.Å ⁻³

Références

- (1) Boston, D. R.; Rose, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6859.
- (2) Burdinski, D.; Birkelbach, F.; Weyhermüller, T.; Flörke, U.; Haupt, H.-J.; Lengen, M.; Trautwein, A. X.; Bill, E.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1009.
- (3) Wieghardt, K.; Bossek, U.; Chaudhuri, P.; Herrmann, W.; Menke, B. C.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4308.
- (4) Barefield, E. K.; Wagner, F. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2435.
- (5) Chaudhuri, P.; Winter, M.; Kueppers, H. J.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3302.
- (6) E. de Vries, M.; M. La Crois, R.; Roelfes, G.; Kooijman, H.; L. Spek, A.; Hage, R.; L. Feringa, B. *Chem. Commun.* **1997**, 1549.
- (7) Jonas, R. T.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8566.

Monometallic Cobalt–Trisglyoximato Complexes as Precatalysts for Catalytic H₂ Evolution in Water

Sanae El Ghachtouli,[†] Maxime Fournier,[‡] Stéphanie Cherdou,[†] Régis Guillot,[†] Marie-France Charlot,[†] Elodie Anxolabéhère-Mallart,^{*,‡} Marc Robert,^{*,‡} and Ally Aukauloo^{*,†,§}

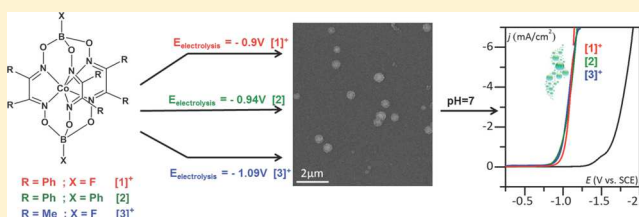
[†]Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, UMR-CNRS 8182, Université de Paris-Sud XI, F-91405, Orsay, France

[‡]Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, UMR 7591 CNRS, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13, France

[§]CEA, iBiTec-S, Service de Bioénergétique Biologie Structurale et Mécanismes (SB2SM), F-91191, Gif-sur-Yvette, France

Supporting Information

ABSTRACT: Electrochemical investigation on differently substituted boron-capped and glyoximato-strapped ligands of cobalt clathrochelate complexes in the presence of acid revealed the formation of cobalt-based nanoparticles at the surface of the electrode. The potential for the electrochemical deposition is a function of the chemical nature of the substituents. The overpotential for the catalytic proton reduction of the resulting cobalt particles at pH 7 was found to be ~700 mV less negative than on the bare carbon electrode for a geometric current density of 5 mA/cm².

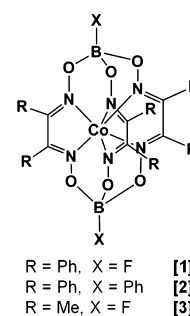


Nature has provided us with the main clues of how to use solar energy to power multielectronic catalytic events.^{1,2} A key feature is that nature uses molecular metal complexes based on earth-abundant metal ions at the active catalytic sites of most enzymes participating in the main energetic transduction pathways.³ Therefore, replicating these activities using synthetic molecular complexes is a central research theme. However, there is a main piece of information lacking in this basic synthetic design, that is, the 3-D molecular scaffold of the protein matrix that among other functions protects the active site, conveys electrons and protons to the active center in an orchestrated fashion, and handles the incoming of substrates and release of products.⁴ Synthetic molecular catalysts are far from such a degree of sophistication and when exposed to drastic reaction conditions are therefore more liable to degradation pathways,⁵ with no self-healing, at variance with natural systems, like, for example, the photosystem II. Chemists often proceed through an iterative loop by analyzing degraded forms of the initial catalyst to fix the weak points of synthetic molecular systems, leading to more robust catalysts. But in some cases, the initial metal complex actually behaves as a precatalyst, which undergoes drastic chemical modifications and ligand loss, leading to the real catalytic systems.^{6–8}

A cornucopia of molecular cobalt complexes have recently been investigated as potential catalysts both for the hydrogen-evolving reaction (HER)^{9–14} and the oxygen-evolving reaction (OER).^{15–17} Among these, cobalt glyoximato complexes have been particularly studied as catalysts for the HER.^{18–20} It has been reported that the trisglyoximato-boryl-capped complexes act as active catalysts for HER in organic solvent.^{21,22} The authors raised the question on the intriguing aspect for such reactivity given the fact that the coordination sphere of the

cobalt ion is saturated. In a recent report, an electrochemical investigation of a fluoroboryl-capped trisglyoximato cobalt clathrochelate complex (complex [1]⁺ Scheme 1) in the

Scheme 1. Investigated Cobalt–Trisglyoximato Complexes



presence of acid revealed that the catalytic activity toward hydrogen evolution results from an electrodeposition of cobalt-containing particles on the electrode surface at a modest cathodic potential.²³ With the target to investigate the role of the different groups on the suburbs of the organic scaffold wrapping the cobalt ion on the formation of the cobalt-based particles, we report here on the electrochemical reactivity of differently substituted cobalt trisglyoximato derivatives. Our results clearly evidence the formation of cobalt-based particulates at the surface of the carbon electrode while no

Received: May 24, 2013

Revised: July 24, 2013

Published: July 24, 2013

molecular catalysis occurs. The deposited particles act as remarkably active catalysts for H_2 production in water at pH 7. DFT calculations support the postulated locus for the first electron and proton addition, leading to the chemical alteration of the coordinated glyoxime ligands and therefore to the subsequent extrusion of the metal ion, which appears as a general feature of the trisglyoximate ligand family investigated (Scheme 1).

Compounds [2] and [3]⁺ were prepared following literature procedures (see Supporting Information (SI)). The X-ray structure of [2] was obtained, and a view of the molecular unit is given in Figure 1; the main metric data and parameters are

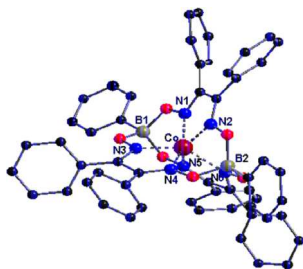


Figure 1. Crystal structure of [2]. Hydrogen atoms and solvent molecules were omitted for clarity.

given in Tables S2 and S3 (see SI). A particular structural feature for this family of complexes is the value of θ , the twisting angle of the N...N atoms of the chelate handle around the cobalt ion, because it is a function of the oxidation state of the metal. The higher the value of θ , the higher the oxidation state. In this case, the average value of θ is ca. 20°, as typically observed for Co^{II} ions.

Another specific structural feature is the observation of a cis Jahn–Teller distortion within the coordination sphere of the Co^{II} . This is evidenced by the presence of two long Co–N distances (2.110 and 2.067 Å) and four shorter ones averaging at 1.98 Å.

The electrochemical behavior of complexes [2] and [3]⁺ was studied in acetonitrile under similar experimental conditions to complex [1]⁺.²³ In the absence of acid, [2] gives rise to one reversible anodic wave ($E^0(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}) = +0.23$ V vs SCE) and one cathodic wave ($E^0(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -0.55$ V vs SCE) (see Figure S3, Table S1 in SI). From comparison with the electrochemical signature of [1]⁺ under the same conditions, the anodic and cathodic waves are attributed to the $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ couple and to the $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ couple, respectively, with potential values shifted ca. 200 mV toward negative values for both couples. This shift of the potentials toward negative values for [2] in comparison with [1]⁺ results from the less electron-withdrawing nature of the phenyl ring on the boron-cap in [2] in comparison with the fluorine atom in [1]⁺. Likewise, the substitution of moderate electron-withdrawing phenyl groups in [1]⁺ for electron-donating methyl groups in [3]⁺ (Scheme 1) leads to a more negative potential value for the reversible $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ couple by ca. 300 mV (see SI, Table S1).

Upon the addition of increasing amount of perchloric acid, the $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ wave for both complexes [2] and [3]⁺ is strongly modified with concomitant loss of reversibility (Figure 2a,c). In the case of compound [2], the $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ wave remains peak-shaped over the whole range of acid concentration and levels off at a maximum intensity corresponding to a total of 18 electrons per molecule (Figure 2b), suggesting a deactivation of

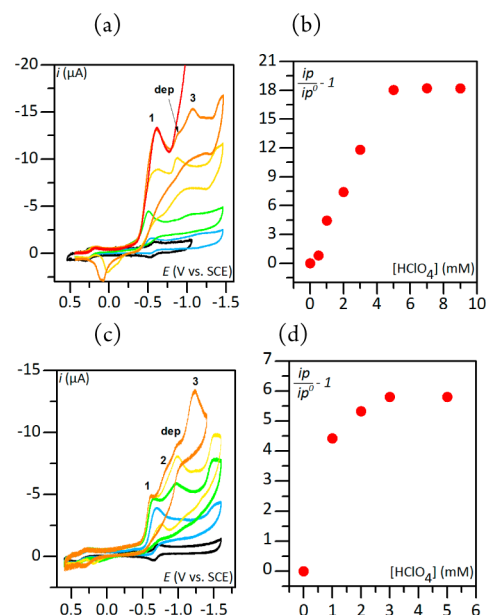


Figure 2. Cyclic voltammograms in acetonitrile (0.1 M NaClO_4 , $\nu = 0.1$ V/s) of cobalt complexes (0.1 mM) at a glassy carbon electrode: (a) [2] in the presence of increasing amount of HClO_4 : (0 mM) black, (0.5 mM) light blue, (1 mM) green, (3 mM) yellow, and (5 mM) orange, and (9 mM) red and (c) [3]⁺ in presence of increasing amount of HClO_4 : (0 mM) black, (1 mM) light blue, (2 mM) green, (3 mM) yellow, (5 mM) orange). Normalized peak current of wave 1 toward catalyst peak wave as a function of the acid concentration for (b) [2] and (d) [3]⁺.

the complex catalyst, which may be due to hydrogenation of the two C–N double bonds of all three glyoxime ligand ($2e^- + 2\text{H}^+$ each) and to the hydrogenolysis of all six N–O bonds ($2e^- + 2\text{H}^+$ each). Such a complete reduction of the ligand followed by a reductive cleavage of the boron cap has already been shown to occur with [1]⁺.²³

While with [1]⁺ the reduction of the C=N bonds and the cleavage of the N–O bonds occur at different potentials, both reductive processes merge with [2] due to the weaker polarization of the oxime function by the phenyl groups as compared with the fluoro group in [1]⁺. In the case of complex [3]⁺, a first wave (wave 1, Figure 2c,d) peaking at six electrons is followed by a second, more negative one. Wave 1 levels off at large acid concentration, while wave 2 is itself followed by a more cathodic wave (wave 3, Figure 2c) that hampers a quantitative analysis. As shown later on, deactivation of the catalyst also occurs with complex [3]⁺.

Given that no intermediate has been characterized yet, DFT calculations were performed taking [3]⁺ as an illustrative example. We investigated the privileged addition site of the first proton on the doubly reduced form, the Co^{I} species hereby noted as [3]⁻. DFT, TDDFT, and CASSCF calculations were used to describe the electronic structure of the doubly reduced form of [3]⁺. Our results indicated that the cobalt has essentially a high spin ($S = 1$) Co^{I} character. Moreover, we found that electronic configurations in which one or even two electrons transfer from the metal to the $[\pi(\text{C}=\text{C}) + \text{N}]$ ligand orbitals play a non-negligible part in the electronic description of the ground state.²⁴ A direct consequence is an excess of electronic density present on the carbon atoms of the iminic fragments. On the basis of these findings, we have considered two possible protonation sites: (i) directly on the cobalt center

and (ii) on the carbon atom of an iminic function of the ligand. Protonation at the metal center in the $S = 1$ state leads to an optimized geometric structure presenting an elongation of the bidentate glyoxime ligand (N5...N6 distance) trans to the fixed proton (see Figure S1 in the SI), resulting in a $4 + 2$ coordination scheme around Co ($4 \times 2.03 \text{ \AA} + 2 \times 2.13 \text{ \AA}$). The Mulliken charges are $q_{\text{H}} = 0.17$ and $q_{\text{Co}} = 0.51$, indicating a lesser electron transfer from the cobalt to the proton, which exhibits a partial radical character (Mulliken atomic spin: $\rho_{\text{H}} = -0.22$ of opposite sign regarding that of cobalt $\rho_{\text{Co}} = 1.96$) (see SI).

Protonation may also occur on the ligand, more precisely on the carbon side of an imine function. As the high spin reduced complex exhibits a highly symmetric structure with all Co–N distances ranging from 2.01 to 2.05 Å, all sites of coordination of the proton are equivalent. Hence, we consider coordination on the carbon adjacent to the N1 nitrogen of the N1...N2 strap (Figure 3a,b).

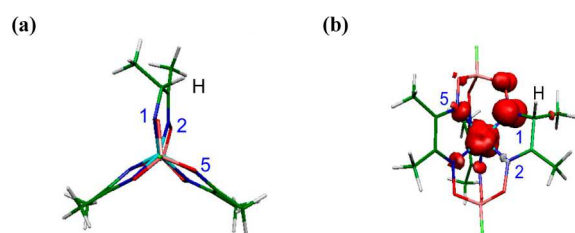


Figure 3. (a) Optimized structure with the addition of the first proton on the iminic carbon atom. (b) Map of the spin density distribution, consistent with a $\text{Co}^{\text{II}} \leftarrow \bullet\text{N1}$ description.

In the triplet state, the top view of the structure resembles that of a Co^{II} cage complex. On the protonated ligand, the two cobalt nitrogen distances are only slightly different: $\text{Co}-\text{N1} = 1.86 \text{ \AA}$ and $\text{Co}-\text{N2} = 1.92 \text{ \AA}$. The other straps have equal bond lengths, short for $\text{N3}\cdots\text{N4}$ (1.92 to 1.93 Å) and larger for $\text{N5}\cdots\text{N6}$ (2.14 to 2.17 Å), recalling the Jahn–Teller effect of the neutral clathrochelate. The Mulliken charges are $q_{\text{H}} = 0.15$ and $q_{\text{Co}} = 0.67$. The Mulliken atomic spins are $\rho_{\text{Co}} = 1.17$ and $\rho_{\text{N1}} = 0.59$. Map of the spin density distribution and inspection of the spin-orbitals are consistent with a $\text{Co}^{\text{II}} \leftarrow \bullet\text{N1}$ coordination scheme.

Our calculations show that for $S = 1$ protonation on the ligand results in a state 1.05 eV lower in energy than with direct protonation to the cobalt. Such a value supports the experimental hypothesis where we proposed that the addition of the first six electrons and protons takes place at the carbon of the three iminic groups. On the basis of our experimental data, we may propose that the same processes occur for complexes $[1]^+$ and $[2]$.

Upon the addition of acid, a new cathodic wave appears (noted dep) at ca. -1 V vs SCE and -0.94 V vs. SCE for $[3]^+$ and $[2]$, respectively (Figure 2a,c), followed by a large, peak-shaped wave (noted 3, Figures 2 and 4a). This later wave does correspond to the reduction of protons by free cobalt ions in solution. With all three trisglyoximato complexes, the wave noted 3 is observed at -1.2 , -1.2 , and $-1.1 \text{ V versus SCE}$ at 0.1 V/s for $[1]^+$, $[2]$, and $[3]^+$, respectively, while a 0.1 mM solution of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ containing 5 mM of HClO_4 gives a cathodic peak at $-1.2 \text{ V versus SCE}$ (see the SI). Note that the “dep” wave was also observed at $-0.9 \text{ V versus SCE}$ for complex $[1]^+$. Its height markedly increases after polarizing the

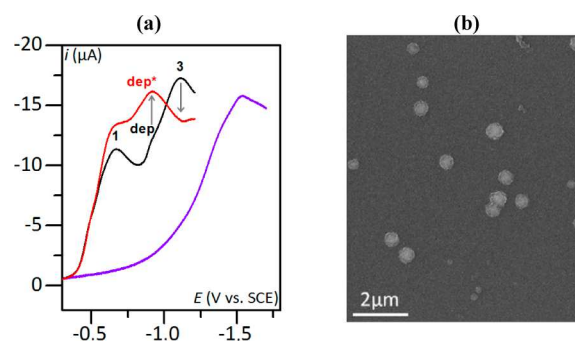


Figure 4. (a) Cyclic voltammograms in acetonitrile (0.1 M NaClO_4 , $\nu = 0.1 \text{ V/s}$) at a glassy carbon electrode of 5 mM HClO_4 alone (purple) and 0.1 mM of $[2] + 5 \text{ mM HClO}_4$ at a bare electrode (black) or at a modified electrode obtained by polarization at $-0.94 \text{ V versus SCE}$ during 10 s (red). The returning traces of the CVs are omitted for clarity. (b) SEM picture of a GCE-modified electrode obtained after polarization of a solution of complex $[2]$ (2 mM) + HClO_4 (100 mM) at $-0.94 \text{ V versus SCE}$ for 16 h .

electrode at $-0.94 \text{ V versus SCE}$ during 60 s (see Figure 4a, complex $[2]$), while wave 3 almost disappears, indicating that catalysis at the “dep” wave consumes the acid in the diffusion-reaction layer. Careful polishing of the electrode surface restores the initial cyclic voltammogram. By analogy to complex $[1]^+$, we attributed the “dep” wave to a chemical alteration of the surrounding ligands of the cobalt ion, followed by a deposition process at the surface of the electrode.

Confirmation of the electrodeposition process with complex $[2]$, after polarization of the electrode at $-0.94 \text{ V versus SCE}$, was obtained from SEM images, showing nanoparticles from 100 to 300 nm in size on the carbon surface (Figure 4b), while EDX analysis reveals the presence of mainly cobalt and oxygen (Figure S4 in SI). Under identical surface preparation, similar cobalt-based nanoparticles are also deposited at the surface of a carbon electrode with complex $[3]^+$. Cobalt nanoparticles active for both the HER and OER reactions have recently been obtained from electrodeposition of a cobalt salt as well as from hydrolysis of molecular complexes at negative potentials in phosphate-buffered, neutral aqueous solution.²⁵

Modified electrodes were then carefully rinsed and placed in degassed water containing a phosphate buffer at $\text{pH } 7$ to be used as working electrodes for the HER. We found that at $\text{pH } 7$ the overpotential to drive the reduction of proton is ca. 700 mV for a geometric current density of 5 mA/cm^2 in all three cases (complexes $[1]^+$, $[2]$, and $[3]^+$, Figure 5). This value is obtained when considering the standard potential of the H^+/H_2 couple at $\text{pH } 7$ (-0.66 V vs SCE). Electrolysis shows that the cobalt-containing particles remain active catalysts for several hours, with no apparent degradation. We may note that the overpotential of the electrocatalytic activity of the modified electrodes is $\sim 700 \text{ mV}$ less than that of the bare carbon electrode at the same pH and for comparable current density. No quantitative comparison with other materials can be drawn based on the catalytic activity of the modified electrodes because we do not have a clear description of the intrinsic chemical composition of these nanoparticles and of the number of active sites driving the catalytic reaction.

We have thus evidenced the electrocatalytic deposition of active particles at the surface of a glassy carbon electrode in the presence of perchloric acid within a family of clathrochelate cobalt complexes. This deposition occurs at different potentials depending on the ligand set around the cobalt ion. A

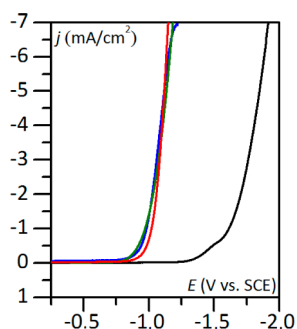


Figure 5. Linear sweep voltammetry in water at pH 7 (0.1 M phosphate buffer, $\nu = 0.1$ V/s) at a glassy carbon electrode using a bare electrode (black line) or a modified electrode obtained from the Co nanoparticles electrodeposition procedure with complexes $[1]^+$ (red line), $[2]$ (blue line), and $[3]^+$ (green line). The modification procedure consists of a 10 min electrolysis in a 0.1 mM solution of cobalt glyoximate complex containing 30 equiv of HClO_4 (complexes $[1]^+$ and $[3]^+$) or 50 equiv of HClO_4 (complex $[2]$). $E_{\text{electrolysis}} = -0.9$ V versus SCE ($[1]^+$), -0.94 V versus SCE ($[2]$), or -1.09 V versus SCE ($[3]^+$).

remarkable and intriguing fact is that all of the resulting cobalt-based nanoparticles seem to present similar activity toward hydrogen evolution (Figure 5).

Therefore, this study raises open questions on the participation of the ligand set in the deposition of the cobalt-based particles. Understanding and controlling the formation of such highly active nanoparticles (size, morphology, surface concentration) for the HER can be looked at as an interesting way to generate new materials for one of the most pressing research themes.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Full synthetic procedures, X-ray diffraction structure of $[2]$, electrode preparation, instrumentation and cyclic voltammograms of $[3]^+$ and $[2]$, DFT for $[3]^+$, and EDX and SEM analysis of activated surface. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel: +33 (0) 169 154 756 (Université de Paris-Sud XI) or +33 (0) 169 081 866 (Service de Bioénergétique Biologie Structurale et Mécanismes (SB2SM)); E-mail: ally.aukaaloo@u-psud.fr (A.A.). Tel: +33 (0) 157 278 790; E-mail: robert@univ-paris-diderot.fr (M.R.). Tel: +33 (0) 157 278 790; E-mail: elodie.anolabehere@univ-paris-diderot.fr (E.-A.M.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Agence Nationale de la Recherche Scientifique (ANR 2010 BLANC 0808), the CNRS project Commerce H_2 , and LABEX CHARMMMAT are gratefully acknowledged. Hélène Lecoq (SEM, EDX) is gratefully thanked.

■ REFERENCES

(1) Esswein, A. J.; Nocera, D. G. Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022–4047.

(2) Herrero, C.; Quaranta, A.; Leibl, W.; Rutherford, A. W.; Aukaaloo, A. Artificial Photosynthetic Systems. Using Light and Water to Provide Electrons and Protons for the Synthesis of a Fuel. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2353–2365.

(3) Magnuson, A.; Anderlund, M.; Johansson, O.; Lindblad, P.; Lomoth, R.; Polivka, T.; Ott, S.; Stensjö, K.; Styring, S.; Sundström, V.; et al. Biomimetic and Microbial Approaches to Solar Fuel Generation. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1899–1909.

(4) Blankenship, R. E.; Tiede, D. M.; Barber, J.; Brudvig, G. W.; Fleming, G.; Ghirardi, M.; Gunner, M. R.; Junge, W.; Kramer, D. M.; Melis, A.; et al. Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement. *Science* **2011**, *332*, 805–809.

(5) Collins, T. J. TAML Oxidant Activators: A New Approach to the Activation of Hydrogen Peroxide for Environmentally Significant Problems. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 782–790.

(6) Stracke, J. J.; Finke, R. G. Electrocatalytic Water Oxidation Beginning with the Cobalt Polyoxometalate $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]_{10-}$: Identification of Heterogeneous CoOx as the Dominant Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14872–14875.

(7) Hong, D.; Jung, J.; Park, J.; Yamada, Y.; Suenobu, T.; Lee, Y.-M.; Nam, W.; Fukuzumi, S. Water-Soluble Mononuclear Cobalt Complexes with Organic Ligands Acting as Precatalysts for Efficient Photocatalytic Water Oxidation. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7606–7616.

(8) Artero, V.; Fontecave, M. Solar Fuels Generation and Molecular Systems: is it Homogeneous or Heterogeneous Catalysis? *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2338–2356.

(9) Du, P.; Eisenberg, R. Catalysts Made of Earth-Abundant Elements (Co, Ni, Fe) for Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6012–6021.

(10) Wang, M.; Chen, L.; Sun, L. Recent Progress in Electrochemical Hydrogen Production with Earth-Abundant Metal Complexes as Catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6763–6778.

(11) Sun, Y.; Bigi, J. P.; Piro, N. A.; Tang, M. L.; Long, J. R.; Chang, C. J. Molecular Cobalt Pentapyridine Catalysts for Generating Hydrogen from Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9212–9215.

(12) Stubbert, B. D.; Peters, J. C.; Gray, H. B. Rapid Water Reduction to H_2 Catalyzed by a Cobalt Bis(iminopyridine) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18070–18073.

(13) Jacobsen, G. M.; Yang, J. Y.; Twamley, B.; Wilson, A. D.; Bullock, R. M.; Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. Hydrogen Production Using Cobalt-Based Molecular Catalysts Containing a Proton Relay in the Second Coordination Sphere. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 167–174.

(14) Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M. Splitting Water with Cobalt. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238–7266.

(15) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Borau-Garcia, J.; Berlinguette, C. P. Electrochemical Evidence for Catalytic Water Oxidation Mediated by a High-Valent Cobalt Complex. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4249–4251.

(16) Dogutan, D. K.; McGuire, R.; Nocera, D. G. Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Hangman β -Octafluoro Corroles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9178–9180.

(17) Huang, Z.; Luo, Z.; Geletii, Y. V.; Vickers, J. W.; Yin, Q.; Wu, D.; Hou, Y.; Ding, Y.; Song, J.; Musaev, D. G.; et al. Efficient Light-Driven Carbon-Free Cobalt-Based Molecular Catalyst for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2068–2071.

(18) Hu, X.; Brunschwig, B. S.; Peters, J. C. Electrocatalytic Hydrogen Evolution at Low Overpotentials by Cobalt Macrocyclic Glyoxime and Tetraimine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8988–8998.

(19) Berben, L. A.; Peters, J. C. Hydrogen Evolution by Cobalt Tetraimine Catalysts Adsorbed on Electrode Surfaces. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 398–400.

(20) Muresan, N. M.; Willkomm, J.; Mersch, D.; Vaynzof, Y.; Reisner, E. Immobilization of a Molecular Cobaloxime Catalyst for Hydrogen Evolution on a Mesoporous Metal Oxide Electrode. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12749–12753.

(21) Pantani, O.; Naskar, S.; Guillot, R.; Millet, P.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A. Cobalt Clathrochelate Complexes as Hydrogen-Producing Catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9948–9950.

(22) Voloshin, Y. Z.; Dolganov, A. V.; Varzatskii, O. A.; Bubnov, Y. N. Efficient Electrocatalytic Hydrogen Production From H⁺ Ions Using Specially Designed Boron-Capped Cobalt Clathrochelates. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7737–7739.

(23) Anxolabéhère-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Nowak, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Boron-Capped Tris(glyoximate) Cobalt Clathrochelate as a Precursor for the Electrodeposition of Nanoparticles Catalyzing H₂ Evolution in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6104–6107.

(24) Dinh Nguyen, M. T.; Charlot, M.-F.; Aukauloo, A. Structural, Electronic, and Theoretical Description of a Series of Cobalt Clathrochelate Complexes in the Co(III), Co(II) and Co(I) Oxidation States. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 911–922.

(25) Cobo, S.; Heidkamp, J.; Jacques, P.-A.; Fize, J.; Fourmond, V.; Guetaz, L.; Joussemme, B.; Ivanova, V.; Dau, H.; Palacin, S.; et al. A Janus Cobalt-Based Catalytic Material for Electro-Splitting of Water. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 802–807.

Monometallic cobalt-trisglyoximato complexes as precatalysts for catalytic H₂ evolution in water

Sanae El Ghachtouli,^a Maxime Fournier,^b Stéphanie Cherdo,^a Régis Guillot,^a Marie-France Charlot,^a Elodie Anxolabéhère-Mallart,^{*b} Marc Robert^{*b} and Ally Aukauloo^{*a,c}

^a Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, UMR-CNRS 8182, Université de Paris-Sud XI, F-91405, Orsay, France.

^b Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, UMR 7591 CNRS, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13, France.

^c CEA, iBiTec-S, Service de Bioénergétique Biologie Structurale et Mécanismes (SB2SM), F-91191, Gif-sur-Yvette, France.

Corresponding Author

*E-mail: ally.aukauloo@u-psud.fr

*E-mail: robert@univ-paris-diderot.fr

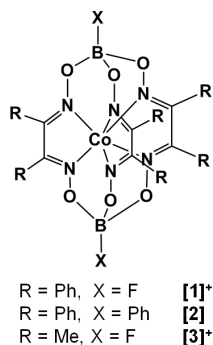
*E-mail: elodie.anxolabehere@univ-paris-diderot.fr

Supplementary Information

I. EXPERIMENTAL SECTION	3
II. PHYSICAL METHODS	3
III. DFT CALCULATIONS	4
III.1. Protonation of the cobalt centre	4
Figure S1. Optimised structure with the addition of the first proton on the cobalt centre.	4
III.2. Protonation on an iminic carbon	4
Figure S2. Optimised structure with the addition of the first proton on the iminic carbon atom.	5
IV. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION	5
Figure S3. Cyclic voltammetry in acetonitrile of cobalt complexes [2]⁺ and [3]	5
Table S1. Standard potential for complexes [1]⁺ , [2]⁺ and [3] , and UV-vis data in acetonitrile	5
Figure S4. Cyclic voltammogram in acetonitrile (0.1 M NaClO ₄ , $\nu = 0.1$ V/s) at a glassy carbon electrode, of 0.1 mM Co(NO ₃) ₂ in the presence of 5 mM HClO ₄	6
Figure S5. Typical EDX analysis and corresponding SEM image of nanoparticles deposited on electrode from complex [2]	6
V. X-RAY DIFFRACTION	7
Table S2. Crystal data of [Co(dpg) ₃ (BPh) ₂]. 2C ₃ H ₆ O ([2] .2C ₃ H ₆ O)	7
Table S3. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for [2]	7
VI. REFERENCES	8

I. EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. Acetonitrile (Fluka, > 99.5 %, stored on molecular sieves), the supporting electrolyte NaClO₄ (Fluka, puriss. ≥ 99%) and perchloric acid HClO₄ (RP prolabo Nanopur 70%), were used as received. Aqueous solutions were prepared from MilliQ water (TKA micropure). All reactants used for synthesis were purchased from SIGMA-Aldrich.



Scheme 1 Investigated cobalt-trisglyoximate complexes.

Synthesis.

[Co(dpg)₃(BF₄)₂](BF₄) ([1] (BF₄)) and [Co(dmng)₃(BF₄)₂](BF₄) ([3] (BF₄)) were synthesized according to published procedure.^[S1]

[Co(dpg)₃(BPh)₂] ([2]). A mixture of diphenylglyoxime (800 mg, 3.3 mmol) and phenyl boronic acid (291 mg, 2.4 mmol) in 30 ml of methanol was stirred under argon for one hour at reflux. Anhydrous CoCl₂ (123.5 mg, 0.95 mmol) was added. The brown mixture was stirred under argon for 20 h at reflux, then cooled at room temperature and the mixture was stirred for an additional 5 h. The brown precipitate was filtered and washed with methanol and diethyl ether and dried in vacuo (65 % yield). Elemental analysis for [2]: C₅₄H₄₀B₂CoN₆O₆ calcd (%): C 68.31, H 4.25, N 8.85; found (%): C 68.20, H 4.23, N 8.70. ESI MS : m/z = 649.2538 [Mn]⁺.

II. PHYSICAL METHODS

Elemental analyses. were carried out at the Services de Microanalyse, ICSN-CNRS, Gif-sur-Yvette, France.

Cyclic voltammetry. The working electrode for experiments in acetonitrile was a 3 mm diameter glassy carbon (GC) electrode disk (Carbone Lorraine) carefully polished and ultrasonically rinsed in absolute ethanol before use. The working electrode for experiments in water was a 2 mm diameter carbon electrode (Carbone Lorraine), the counter-electrode was a platinum wire and the reference electrode an aqueous SCE electrode. All experiments were carried out under argon. Cyclic voltammograms were recorded with a Metrohm AUTOLAB instrument.

Electrolysis. Glassy carbon film of 180 μm thickness was used (SIGRADUR, HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH) and was cleaned by UV/Ozone during 5 minutes before use. AMEL 552-Potentiostat and AMEL 731-Integrator were used for coulometry experiments.

Electrodeposition on glassy carbon electrode for surface characterization: in a typical experiment a 2 mM solution of Co[(dpg)₃(BPh)₂] with 100 mM of HClO₄ in 15 mL of solvent (acetonitrile, 0.1 M NaClO₄) under argon was electrolyzed at -0.94 V vs. SCE for 16 h using the glassy carbon film as working electrode. The carbon film was washed two times in MQ water and stored under argon before characterization.

UV-vis Spectra. were recorded on a Analytical Jena spectrophotometer (Specord S600).

ESI MS Spectra. Mass spectra were recorded with a Finnigan MAT95S in a BE configuration at low resolution on micromolar acetonitrile solution.

EDX analysis. A Jeol JSM-6100 coupled with SiLi EDAX[®] detector was used.

SEM analysis. Scanning electron microscopy using a field emission gun (SEM-FEG) was performed using a Zeiss Supra 40.

X-ray Diffraction Data. were collected by using a Kappa X8 APPEX II Bruker diffractometer with graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The temperature of the crystal was maintained at the selected value (200K) by means of a 700 series Cryostream cooling device to within an accuracy of $\pm 1 \text{ K}$. The data were corrected for Lorentz polarization and absorption effects. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97^[S2] and refined against F2 by full-matrix least-squares techniques using SHELXL-97^[S3] with anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were located on a difference Fourier map and introduced into the calculations as a riding model with isotropic thermal parameters. All calculations were performed by using the Crystal Structure crystallographic software package WINGX.^[S4]

III. DFT CALCULATIONS

Computational details. DFT calculations of $[3]^+$ complex were carried out with the program package ORCA^[S5] using the B3LYP/G hybrid functional^[S6,S7] with 20% HF exchange as in the Gaussian package. The all-electron basis sets of Ahlrichs group^[S8] were used: the triple zeta basis set with one polarisation function (TZVP) for cobalt and the double zeta quality split valence sets (SV) for other atoms. Geometry optimisations were performed in an acetonitrile medium described by the Conductor Like Screening Model (COSMO) of Klamt.^[S9] For open-shell systems, calculations were unrestricted ones.

III.1. Protonation of the cobalt centre

In the $S = 0$ state, geometry optimisation results in a highly distorted complex. One ligand strapped-glyoximate ligand is de-coordinated on one side (Co-N5 = 2.77 \AA) and presents a long Co-N distance on the other side (Co-N6 = 2.25 \AA). The four other cobalt-nitrogen distances are short (Co-N = 1.89-1.91 \AA). The Mulliken charge of the coordinated proton is $q_H = 0.09$ and that of the metal is $q_{Co} = 0.44$. Inspection of the molecular orbitals indicates an electronic structure close to a $\text{Co(III)} \leftarrow \text{H}^+$ description.



Figure S1. Optimised structure with the addition of the first proton on the cobalt centre.

The $S = 1$ state is calculated 0.64 eV higher in energy. The Mulliken charges are $q_H = 0.17$ and $q_{Co} = 0.51$ indicating a less electron transfer from the cobalt to the proton which exhibits a partial radical character (Mulliken atomic spin : $\rho_H = -0.22$ of opposite sign regarding that of cobalt $\rho_{Co} = 1.96$).

III.2. Protonation on an iminic carbon

The singlet state of the imine protonated complex lies close in energy than that of the cobalt protonated one (only 0.02 eV lower). The Co-N1 becomes very short (1.76 \AA) but the strap does not de-coordinate as evidenced by the distance of Co-N2 = 1.90 \AA . However, a strong distortion of the complex has occurred: the N3-N4 strap is almost unaffected (Co-N 1.91, 1.94 \AA) while the N5-N6 one is partly de-ligated (Co-N5 = 2.63 \AA and Co-N6 = 2.03 \AA).

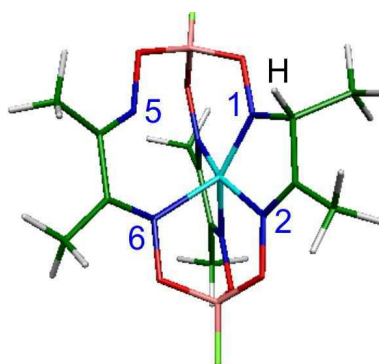


Figure S2. Optimised structure with the addition of the first proton on the iminic carbon atom.

The Mulliken charges are $q_H = 0.15$ and $q_{Co} = 0.69$. Inspection of the molecular orbitals indicates an electronic structure close to a Co(III) nitride description. However, the metal centre has transferred less electronic charge than in case of direct protonation of the cobalt centre.

IV. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION

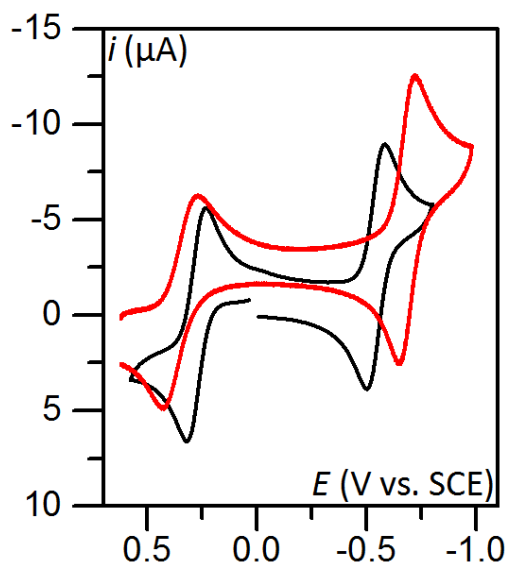


Figure S3. Cyclic voltammetry in acetonitrile (+ NaClO₄ 0.1 M) at a glassy carbon electrode of cobalt complexes 0.5mM of [2] (black line) and [3]⁺ (red line). $\nu = 0.1$ V/s

Table S1. Standard redox potentials for complexes [1]⁺, [2]⁺ and [3], and UV-vis data in acetonitrile solvent (+ NaClO₄ 0.1 M), $T = 293$ K.

Complex	$E_{Co^{III}/Co^{II}}^0$ (V vs. SCE)	E_{Co^{II}/Co^I}^0 (V vs. SCE)	λ (nm) ($\epsilon/M^{-1} cm^{-1}$)
[1] ⁺	0.45	-0.38	349(22000); 489(2000)
[2]	0.23	-0.55	385(8300); 493 (7200)
[3] ⁺	0.34	-0.68	321(37000); 423(3000)

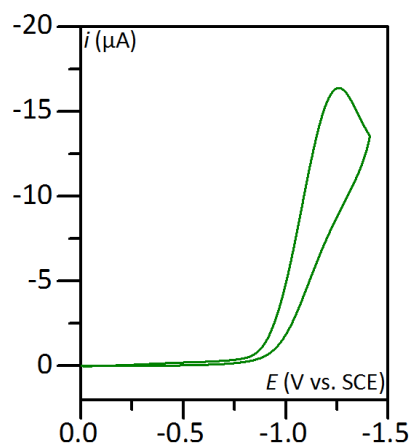


Figure S4. Cyclic voltammogram in acetonitrile (0.1 M NaClO₄, $\nu = 0.1$ V/s) at a glassy carbon electrode, of 0.1 mM Co(NO₃)₂ in the presence of 5 mM HClO₄.

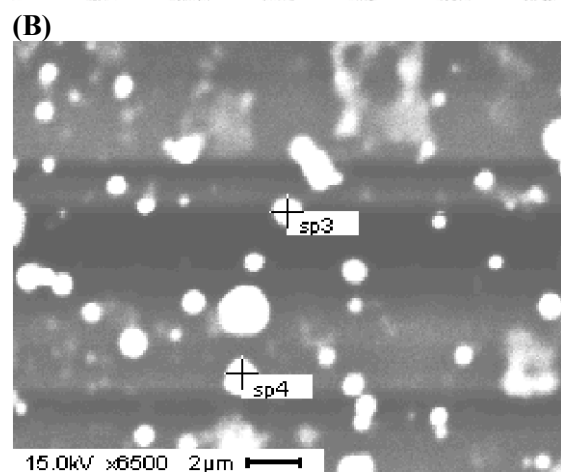
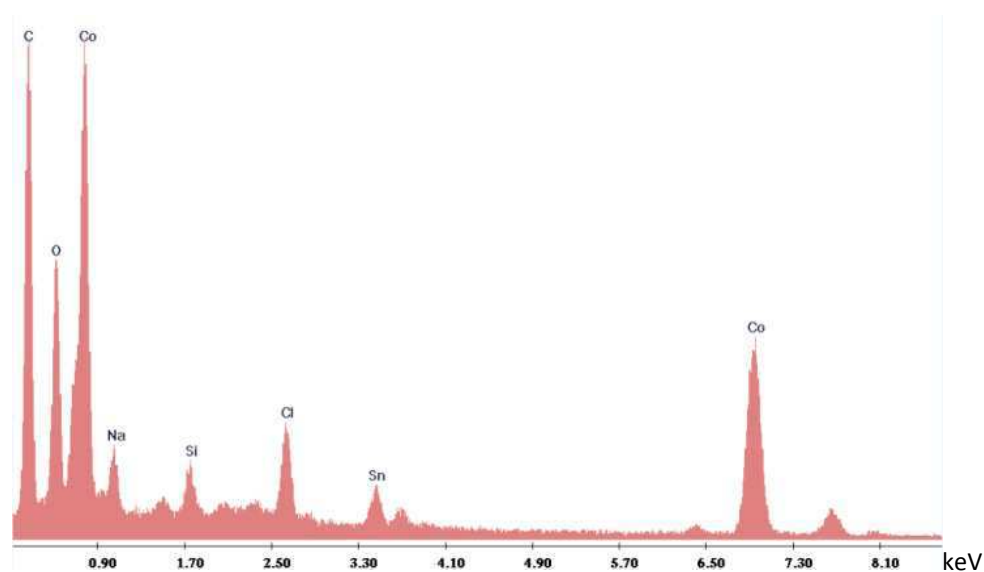


Figure S5. Typical EDX analysis of nanoparticles deposited on electrode (glassy carbon film) after a 16 h electrolysis at -0.94 V vs. SCE in a 2 mM solution of [2] and 100 mM HClO₄ (solvent : acetonitrile + NaClO₄ 0.1 M) (A) and corresponding SEM image (B). sp3 point corresponds to the area where the EDX analysis was focused. The presence of tin and silicon are due to the sample holder.

V. X-RAY DIFFRACTION

Table S2. Crystal data of [Co(dpg)₃(BPh)₂]. 2C₃H₆O (**[2]**). 2C₃H₆O

Empirical formula	C ₅₄ H ₄₀ B ₂ Co ₁ N ₆ O ₈
Formula weight (g mol ⁻¹)	1065.63
Temperature (K)	200 (1)
Wavelength (Å)	0.71069
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10.6070(4)
<i>b</i> (Å)	13.3030(5)
<i>c</i> (Å)	18.9140(7)
α (°)	88.947(2)
β (°)	88.844(2)
γ (°)	80.153(2)
<i>V</i> (Å ³)	2628.7(17)
<i>Z</i>	2
D _{calc.} (Mg.m ⁻³)	1.346
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.390
F (0 0 0)	1110
Reflection collected	60876
Independent reflections (Rint)	15634 (0.0589)
Observed reflections	9625
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	
Refinement method	Full matrix least squares on <i>F</i> ²
Final <i>R</i> indices	<i>RI</i> = 0.0555, <i>wR2</i> = 0.1540
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	
<i>R</i> indices (all data)	<i>RI</i> = 0.1064, <i>wR2</i> = 0.1273
<i>S</i>	1.014
(Δ/σ) _{max}	0.000
(Δ ρ) _{max, min} [e Å ⁻³]	0.645 ; -0.870

CCDC 931686 contains the supplementary crystallographic data for complex **[3]**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Table S3. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **[2]**

[2]			
Lengths [Å]			
Co – N1	2.0260(18)	Co – N4	1.9168(18)
Co – N2	2.0561(18)	Co – N5	1.8948(17)
Co – N3	1.9664(18)	Co – N6	1.9078(18)
Angles [°]			
N1 – Co – N2	74.24(7)	N2 – Co – N6	84.90(7)
N1 – Co – N3	84.41(7)	N3 – Co – N4	77.40(7)
N1 – Co – N4	119.58(7)	N3 – Co – N5	88.07(7)
N1 – Co – N5	86.54(7)	N3 – Co – N6	128.59(8)
N1 – Co – N6	142.51(8)	N4 – Co – N5	148.00(8)
N2 – Co – N3	140.85(8)	N4 – Co – N6	88.41(8)
N2 – Co – N4	85.07(7)	N5 – Co – N6	78.55(7)
N2 – Co – N5	122.09(7)		

VI. REFERENCES

- [S1] Pantani. O, Naskar. S, Guillot. R, Millet. P, Anxolabéhère-Mallart. E, Aukauloo. A, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9948.
- [S2] Sheldrick. G. M, SHELXS-97, *Program for crystal structure solution*, University of Göttingen, Göttingen, Germany **1997**.
- [S3] Sheldrick. G. M, SHELXL-97, *Program for the refinement of crystal structures from diffraction data*, University of Göttingen, Göttingen, Germany **1997**.
- [S4] Farrugia. L. J, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837.
- [S5] Neese. F, ORCA, an ab initio, DFT and Semiempirical Electronic Structure Package, Version 2.6 ed.; Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie: Mühlheim an der Ruhr, Germany **2007**.
- [S6] Becke. A. D, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [S7] Lee. C, Yang. W, Parr. R. G, *Phys. Review B: Condensed Matter.*, 1988, **37**, 785.
- [S8] Schaefer. A, Horn. H, Ahlrichs. R, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- [S9] Klamt. A, Schüumann. G, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1993, **2**, 799.

