



HAL
open science

Réactions photocatalytiques de désoxygénation de liaisons X-O (X = N, S)

Marianne Kjellberg

► **To cite this version:**

Marianne Kjellberg. Réactions photocatalytiques de désoxygénation de liaisons X-O (X = N, S). Catalyse. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF074 . tel-04002595

HAL Id: tel-04002595

<https://theses.hal.science/tel-04002595>

Submitted on 23 Feb 2023

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.

Réactions photocatalytiques de désoxygénation de liaisons X–O (X = N, S)

Photocatalytic deoxygenation of X–O bonds (X = N, S)

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : chimie

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE** (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS), sous la direction de **Thibault CANTAT**, ingénieur de recherche et le co-encadrement d'**Emmanuel NICOLAS**, ingénieur de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 1^{er} décembre 2022, par

Marianne KJELLBERG

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Carole DUBOC

Directrice de recherche, Université
Grenoble Alpes

Présidente

Laurence GRIMAUD

Directrice de recherche, ENS Ulm

Rapporteuse & Examinatrice

Sami LAKHDAR

Chargé de recherche (HDR),
Université Paul Sabatier

Rapporteur & Examinateur

Annamaria QUARANTA

Ingénieure de recherche, CEA
Saclay

Examinatrice

Titre : Réactions photocatalytiques de désoxygénation de liaisons X–O (X = N, S)

Mots clés : photocatalyse, protoxyde d'azote, oxydes d'azote, désoxygénation, étude mécanistique, sulfoxydes

Résumé : Les émissions accrues de protoxyde d'azote (N₂O) dues aux activités humaines (agriculture intensive, industrie chimique) provoquent son accumulation dans l'atmosphère, ouvrant des brèches dans le cycle de l'azote. Ce phénomène a des conséquences environnementales car N₂O est un gaz à effet de serre puissant nocif pour la couche d'ozone. La maîtrise de la rupture de la liaison N–O est une clé de la fermeture du cycle de l'azote ; toutefois, les voies actuelles de désoxygénation de N₂O en N₂ sont souvent énergivores car N₂O est thermodynamiquement oxydant mais cinétiquement inerte. Cette thèse décrit l'emploi de la photocatalyse pour réaliser en conditions douces la désoxygénation de N₂O. Ici, des complexes de rhénium triscarbonyl bipyridine ont permis de photocatalyser efficacement la désoxygénation de N₂O en N₂ et en eau sous irradiation visible à température ambiante.

La réaction a été étendue à la désoxygénation de la liaison N–O dans d'autres oxydes d'azote organiques dont la désoxygénation peut présenter un intérêt synthétique. Ce système a été optimisé pour désoxygéner une large gamme d'oxydes d'azote organiques.

Afin de mieux comprendre comment rompre la liaison N–O, le mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de l'oxyde de pyridine a été étudié par photolyse éclair, par diverses techniques spectroscopiques (UV-visible, infrarouge, RMN) et par calculs DFT.

Enfin, des résultats préliminaires ont été obtenus en désoxygénation photocatalytique des sulfoxydes, dont la rupture de la liaison S–O forte nécessite classiquement des conditions dures.

Title : Photocatalytic deoxygenation of X–O bonds (X = N, S)

Keywords : photocatalysis, nitrous oxide, nitrogen oxides, deoxygenation, mechanistic studies, sulfoxides

Abstract : Human activities such as intensive farming or industrial chemical processes cause increased emissions of nitrous oxide N₂O, creating leaks in the nitrogen cycle. This ozone depleting, powerful greenhouse gas is long-lived (120 years half-life) and accumulates in our atmosphere. In that context, understanding the reactivity of the N–O bond is key towards closing the nitrogen cycle. Current N₂O to N₂ reduction processes usually require harsh conditions due to the kinetic stability of to N₂O. Herein a mild, photocatalytic N₂O deoxygenation pathway is disclosed. Rhenium bipyridyl triscarbonyl complexes proved efficient for the catalytic deoxygenation of N₂O to N₂ and water under visible light at room temperature.

This procedure was extended to other organic *N*-oxides with a synthetic interest. After optimization, the reaction enabled to deoxygenate a broad scope of *N*-oxides.

The mechanism of pyridine *N*-oxide deoxygenation was studied using laser flash photolysis, UV-visible, NMR, IR spectroscopy, and DFT calculations. This enabled to gain deeper understanding of the key steps involved in the N–O bond cleavage process.

Eventually, preliminary results were obtained on the photocatalytic deoxygenation of sulfoxides, displaying higher bond energy than *N*-oxides.

Remerciements

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Mme Carole Duboc pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, à Mme Laurence Grimaud et Mr Sami Lakhdar pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit et à Mme Quaranta pour en être l'examinatrice. Je tiens à les remercier pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour les nouvelles idées qui ont pu émerger de notre discussion.

Je remercie Serge Palacin et Martine Mayne pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein du NIMBE.

Je remercie également mon directeur de thèse, Thibault Cantat, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire en me proposant ce vaste et beau sujet et pour m'avoir accordé sa confiance pour le traiter.

Je dois beaucoup à mon encadrant, Emmanuel Nicolas, pour son soutien et pour toute la patience dont il a fait preuve à mon égard au cours de ma formation. Merci de m'avoir aidée, écoutée et fait confiance au cours de ces trois (presque quatre) années.

Je tiens à remercier Annamaria Quaranta, spectroscopiste qui a rejoint ce projet en cours de route en apportant une contribution essentielle à l'étude de mécanisme. Merci pour ton investissement et pour ta générosité, les journées au laser vont me manquer.

Parmi les nombreuses personnes qui ont été associées à ce projet, formellement ou non, j'ai une pensée particulière pour Lucile Anthore-Dalion. C'était une chance pour moi de partager ton bureau et de profiter de ta sagesse d'organicienne. Je tiens également à remercier Alexia Ohleier, qui a participé à mon encadrement au tout début du projet, ainsi que Winfried Leibl pour ses conseils avisés en spectroscopie. Les collaborateurs de Grenoble, Cyrille Costentin, Sylvie Chardon et Rana Deeba, nous ont également fourni de précieux éclairages sur le mécanisme.

Enfin, je tiens à remercier Alexis Bouchet qui a mis toute sa motivation au service de la désoxygénation des liaisons N–O pendant son stage. Ton énergie et ta bonne humeur m'ont permis d'affronter la fin de thèse avec le cœur plus léger.

Comme un laboratoire n'est rien sans ses étudiants, je veux remercier toutes les personnes dont j'ai croisé le chemin au LCMCE : Marie-Hélène Pietraru, ma petite sœur de thèse qui m'a soutenue indéfectiblement de son premier jour à mon dernier ; Marie Kobylarski, ma co-thésarde à la bonne humeur inébranlable ; Etienne Crochet, placide collègue de bureau la semaine et compagnon de danse endiablé le dimanche ; Kieu Phung, businessgirl au cœur d'or, seule personne capable de porter une blouse avec style. Les anciens : Lidie Rousseau, ma Dame de Fer préférée – j'espère continuer de marcher dans tes pas ; Aurélien Adenot, pour sa patience et son goût sûr en matière de chronique radio ; Louise Ponsard, pour sa gentillesse et Gabriel Durin pour son dynamisme communicatif. Les voisins d'étage : mes colocataires successifs au 133, Martin et Nathan, pour leur affabilité, ainsi que les deux du fond, Kajetan et Alexandre, organiciens charmants en dépit de choix musicaux parfois discutables. Tous les autres : Arnaud, Timothé, Clément, Albane, Guilhem, Uros, Neethu, Lucas, Félix, Xin, Frederike, sans oublier les post-docs : Nicolas, Jompol, Idir, Liam et Laurent. Enfin, les permanents : merci à Jean-Claude, pour avoir su égayer des atmosphères apocalyptiques avec ses meilleures farces ; à Alexis, brasseur hors-pair ; à Caroline, pour sa sympathie et à Pierre, un cristallographe à la patience à toute épreuve. J'ai aussi une pensée pour les étudiants et permanents des autres laboratoires du CEA que j'ai pu côtoyer : Aman, Eva, Juan, Philipp du LMB ainsi que les joyeux drilles du LICSEN, Guy, Renaud, Bruno et les autres. Merci à Thierry Bernard qui a conçu tous nos set-ups de photochimie et à Bruno Coltrinari, dont les talents de verrier auront maintes fois été mis à contribution.

Je souhaite également remercier les collègues passés (mais amis actuels) rencontrés au cours de précédents stages, Aurélien et Gaëlle, mes deux corrosionnistes préférés avec qui il faisait bon seep en musique. Je n'oublie pas les Londoniens d'adoption, Eduards, Ryan, Tommy, et conserve précieusement les doux souvenirs de notre été 2017.

Certains rendez-vous joyeux de ces années étudiantes me manqueront, comme les soirées marga/crémaillères/ferias/pots de thèse qui sont autant d'occasions de consolider le réseau cépéen, les trajets en navette à refaire le monde avec Paul André, les bingos du dimanche soir avec les meilleurs ressortissants de l'Agro, les mercredis soirs avec les Restos, les dîners de retrouvailles avec les amis de prépa. Merci à vous tous pour ces moments.

Enfin, un grand merci à mes proches pour leur soutien inconditionnel : toute ma famille, Adèle, Aurélie, Capu, Charlotte, Elo, Maeva, Marianne, Paul ; à Naya, la meilleure des colocs, qui a

rendu cette fin de thèse plus douce et à tous ceux qui m'ont accompagnée de près ou de loin au cours de cette drôle d'aventure.

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour l'Énergie (LCMCE) du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) sous la direction du Dr Thibault Cantat et avec l'encadrement du Dr Emmanuel Nicolas. Les structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X ont été résolues par le Dr Pierre Thuéry. L'étude de mécanisme présentée au chapitre III a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le Dr Annamaria Quaranta du Laboratoire des Mécanismes Fondamentaux de la Bioénergétique (LMB) au CEA. Cette thèse a été co-financée par l'ADEME et le CEA.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier est une introduction générale. Le second présente les résultats en photocatalyse de désoxygénation de liaisons N–O, sur le cas de N₂O puis d'oxydes d'azote organiques. Le troisième chapitre retranscrit les résultats de l'étude du mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de l'oxyde de pyridine. Enfin, le dernier chapitre rassemble des résultats préliminaires sur la désoxygénation photocatalytique des sulfoxydes. Ces chapitres sont suivis d'une conclusion générale et d'une partie expérimentale rédigée en anglais.

Le chapitre II inclut des résultats obtenus par Alexis Bouchet lors de son stage de césure.

La numérotation des figures, schémas et tableaux est indépendante pour chaque chapitre. Les références bibliographiques sont données à la fin de chaque chapitre. Les dénominations des composés chimiques sont propres à chaque chapitre.

Abréviations

Acronymes

ADEME	agence de la transition écologique
BDE	énergie de dissociation (<i>bond dissociation energy</i>)
BV	plus basse orbitale moléculaire vacante
cat.	catalyseur
CSI-MS	ionisation par pulvérisation à froid couplée à la spectrométrie de masse
CV	voltammétrie cyclique (<i>cyclic voltammetry</i>)
D	donneur d'électron sacrificiel
DFT	théorie de la fonctionnelle de densité
DRX	diffraction des rayons X
E	potentiel d'oxydoréduction
E°	potentiel standard d'oxydoréduction
ECS	électrode au calomel saturé
E ^{ox}	potentiel d'oxydation
équiv.	équivalent
E ^{red}	potentiel de réduction
FT-IR	infrarouge à transformée de Fourier
GC	chromatographie en phase gazeuse (<i>gas chromatography</i>)
GC-MS	chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (<i>gas chromatography-mass spectroscopy</i>)
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
HOMO	plus haute orbitale moléculaire occupée
h ν	photon
IR	infrarouge
J	constante de couplage
KIE	effet isotope cinétique (<i>kinetic isotope effect</i>)
L	ligand L
LED	diode électroluminescente
LFP	photolyse éclair (laser flash photolysis)
LUMO	plus basse orbitale moléculaire vacante
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	mol.L ⁻¹ (moles par litre)
MtCO _{2,éq}	mégatonnes équivalent CO ₂
<i>o</i>	<i>ortho</i>
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program
<i>p</i>	<i>para</i>
pH	potentiel hydrogène

pKa	constante d'acidité
ppb	partie par milliards (<i>parts per billion</i>)
RMN ¹³ C	Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone 13
RMN ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
S _n	n ^{ème} état singulet
SOMO	orbitale moléculaire simplement occupée
t.a.	température ambiante
T _n	n ^{ème} état triplet
TOF	nombre de cycles par unité de temps ou fréquence de renouvellement (<i>turnover frequency</i>)
TOF ₀	fréquence initiale de renouvellement
TON	nombre de tours (<i>turnover number</i>)
TS	état de transition
UV	ultraviolet
X	ligand X
δ	déplacement chimique
ΔG [‡]	ΔG associé à un état de transition
ΔG [°]	enthalpie standard de formation
ε	permittivité diélectrique ou coefficient d'extinction molaire suivant le contexte

Abréviations des composés chimiques

BAr ^{F-}	tétrakis(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl)borate
BIH	1,3-diméthyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzimidazole
BNAH	1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide
bpy	2,2'-bipyridine
Bu	butyle
CatBH	2H-1,3,2-benzodioxaborole
CFC	chlorofluorocarbures
DIPEA	diisopropyléthylamine
dmb	diméthylbipyridine
6,6-dimesbpy	6,6-dimésitylbipyridine
dtbbpy	4,4'-di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridine
DMC	diméthylcarbonate
DMSO	diméthylsulfoxyde
Et	éthyle
HAsc ⁻	ascorbate
HE	diéthyl 1,4-dihydro-2,6-diméthyl-3,5-pyridinedicarboxylate
KA oil	mélange de cyclohexanone et de cyclohexanol (<i>ketone alcohol oil</i>)
M	métal

<i>m</i> -CPBA	acide métachloroperbenzoïque
Me	méthyle
MeCN	acétonitrile
Mes	mésityle
N ₂ O	protoxyde d'azote
NADH	nicotinamide adénine dinucléotide
NaHAsc	ascorbate de sodium
NMDA	acide <i>N</i> -méthyl-D-aspartique
Ph	phényle
PMHS	polyméthylhydrosiloxane
PNO	oxyde de pyridine
ppy	2-phénylpyridine
Pr	propyle
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PTSO	diparatoluylsulfoxyde
sTTA	fusion d'états triplets sensibilisée (<i>sensitized triplet-triplet annihilation</i>)
^t Bu	<i>tert</i> -butyle
TEA	triéthylamine
TEG	triéthylène glycol
TEOA	triéthanolamine
THF	tétrahydrofurane
THF- <i>d</i> 8	tétrahydrofurane deutéré
Xantphos	4,5-bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène

Résumé

Sur Terre, l'élément azote subit des transformations de manière cyclique. Les émissions accrues de protoxyde d'azote (N_2O) dues aux activités humaines (agriculture intensive, industrie chimique) ouvrent des brèches dans ce cycle en provoquant son accumulation dans l'atmosphère. Ce phénomène a des conséquences environnementales car N_2O est un gaz à effet de serre puissant (300 fois plus que CO_2) et nocif pour la couche d'ozone. La stabilité cinétique de ce gaz (120 ans de demi-vie) entrave sa désoxygénation en N_2 : les voies permettant de rompre la liaison N–O de N_2O sont souvent très énergivores. La maîtrise de la rupture de la liaison N–O est une clé de la fermeture du cycle de l'azote ; c'est un défi car les potentiels thermodynamiques des couples rédox de l'azote sont très variés.

La première partie de cette thèse décrit l'emploi de la photocatalyse pour réaliser en conditions douces la désoxygénation de N_2O . Ce gaz est thermodynamiquement oxydant ($E^\circ = 1,77$ V/ESH) mais cinétiquement inerte ; c'est en outre un ligand peu coordinant, ce qui le rend difficile à activer en catalyse. La stratégie développée s'inspire des voies de réduction photocatalytique de CO_2 , molécule isoélectronique de N_2O . Ici, des complexes de rhénium triscarbonyl bipyridine classiquement utilisés pour désoxygéner CO_2 ont permis de photocatalyser efficacement la désoxygénation de N_2O sous irradiation visible à température ambiante. L'atome d'oxygène est éliminé sous forme d'eau, un co-produit environnementalement bénin.

La réaction a ensuite été étendue à la désoxygénation de la liaison N–O dans d'autres oxydes azote organiques dont la désoxygénation peut présenter un intérêt synthétique. Le système développé avec N_2O a permis de réduire efficacement les oxydes de pyridine, malgré leurs liaisons N–O plus énergétiques et leur caractère moins thermodynamiquement oxydant que N_2O . Ce système a été optimisé pour désoxygéner une large gamme d'oxydes d'azote organiques et tolère notamment des fonctions sensibles aux radicaux et des substrats ou produits de réaction photosensibles.

Afin de mieux comprendre les processus-clés qui gouvernent la rupture de la liaison N–O, le mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de l'oxyde de pyridine a été étudié dans un

second temps. La combinaison de résultats obtenus par photolyse éclair, par différentes méthodes spectroscopiques (UV-visible, infrarouge, RMN ^1H) et par calculs DFT a mis en évidence la possibilité d'accumuler soit un, soit deux électrons sur le complexe de rhénium dans des conditions proches de celles de la catalyse, ouvrant deux chemins réactionnels productifs. Des analyses en photolyse éclair permettent de désigner l'intermédiaire réduit à un électron comme principale espèce catalytiquement active. Un effet positif de l'eau sur l'efficacité catalytique a été rationalisé par la facilitation du transfert de proton impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante de rupture de la liaison N–O.

Enfin, des résultats préliminaires ont été obtenus en désoxygénation photocatalytique des sulfoxydes, dont la rupture de la liaison S–O forte nécessite classiquement des conditions dures (températures élevées, réactifs hautement énergétiques, irradiation UV), des réactifs oxophiles ou l'activation par des acides de Lewis. Ici, la désoxygénation du di-*p*-toluylsulfoxyde a été réalisée à 25 °C sous irradiation visible avec un photocatalyseur d'iridium. Ce résultat constitue un premier pas vers des méthodes douces de désoxygénation des composés à liaison S–O.

Table des matières

Chapitre I - Introduction générale	17
Chapitre II - Désoxygénation photocatalytique du protoxyde d'azote (N ₂ O) et d'oxydes d'azote organiques	55
Chapitre III - Mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de l'oxyde de pyridine	99
Chapitre IV - Désoxygénation photocatalytique des sulfoxydes	157
Chapitre V - Conclusion générale	179
Annexes	
I - La photolyse éclair	185
II - Signatures spectrales des complexes évoqués au Chapitre III	188
Chapitre VI - Partie expérimentale	191

Chapitre I

Introduction générale

Table des matières

1	Importance et difficulté de la désoxygénation du protoxyde d'azote (N₂O) _____	20
1.1	Les émissions de N ₂ O, une fuite dans le cycle de l'azote _____	20
1.2	Propriétés et réactivité de N ₂ O _____	28
2	Objectifs : désoxygénation photocatalytique de liaisons X–O (X = N, S) _____	40
2.1	Problématique : activation de liaisons fortes _____	40
2.2	Intérêt de la photocatalyse pour l'activation de liaisons X–O _____	42
2.3	Plan de l'exposé _____	47

1 Importance et difficulté de la désoxygénation du protoxyde d'azote (N₂O)

1.1 Les émissions de N₂O, une fuite dans le cycle de l'azote

1.1.1 Déstabilisation anthropique du cycle de l'azote

L'élément azote (N) est très abondant dans l'atmosphère (78% de sa composition), les sols et les eaux (4×10^{21} g en tout).¹ Cet élément est essentiel à la synthèse des deux macromolécules les plus importantes du vivant, les acides nucléiques et les protéines ;² toutefois, 99% de l'azote est présent sur Terre sous forme de diazote N₂ qui n'est pas utilisable tel quel par 99% des organismes.³ Pour le rendre assimilable, il est nécessaire de l'activer en cassant la triple liaison N≡N très énergétique (945 kJ.mol^{-1}).⁴ Dans la nature, cette liaison est rompue soit de manière catalytique par des enzymes (nitrogénases) produites par les bactéries fixatrices d'azote, soit en présence de puissantes sources d'énergie comme la foudre ou les volcans (Figure 1).⁵⁻⁸

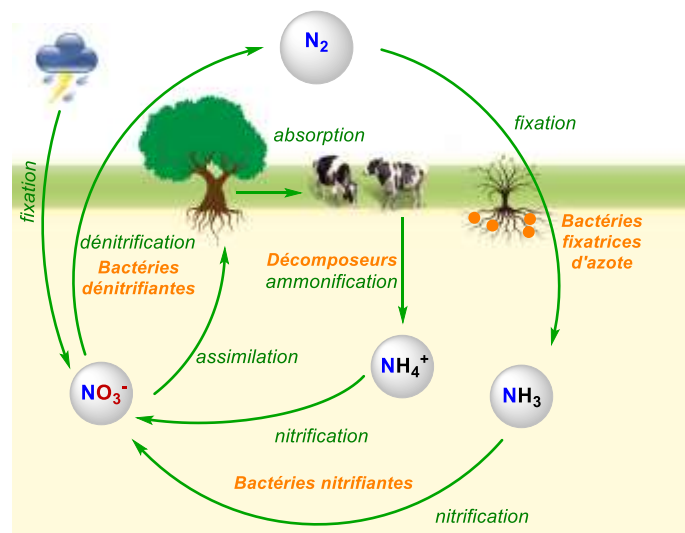


Figure 1 : Cycle de l'azote naturel.

Les formes azotées résultantes sont dites « activées », terme englobant sans discernement les formes réduites comme l'ammoniac NH_3 et les formes oxydées comme l'acide nitrique HNO_3 ou le protoxyde d'azote N_2O (Tableau 1). La nécessité d'activer l'azote pour le rendre utilisable par le vivant fait de cet élément abondant le nutriment limitant pour la production alimentaire dans les systèmes terrestres.⁹

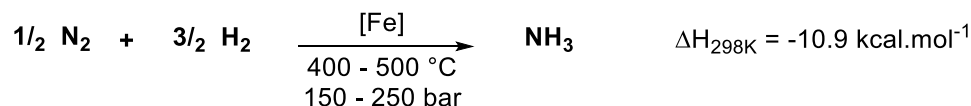
Tableau 1: Exemples de composés azotés et leur degré d'oxydation. D'après Erisman et al., « The European Nitrogen Assessment » (2011).¹⁰

Degré d'oxydation	Exemple	Nom
<i>Formes réduites</i>		
- III	NH_3	Ammoniac
- II	NH_2NH_2	Hydrazine
- I	HNNH	Diimide
0, non réactive	N_2	Diazote
<i>Formes oxydées</i>		
+ I	N_2O	Protoxyde d'azote
+II	NO	Monoxyde d'azote
+ III	HNO_2	Acide nitreux
+ IV	NO_2	Dioxyde d'azote
+ V	HNO_3	Acide nitrique

Avant l'ère industrielle, les formes activées de l'azote ne s'accumulaient pas dans les réservoirs biogéochimiques car les phénomènes de dénitrification* suffisaient à contrebalancer le flux d'azote activé : l'élément azote circulait dans un cycle fermé (Figure 1).¹¹ Au XIX^{ème} siècle, cet équilibre commence à être déstabilisé : la compréhension du rôle de l'azote dans les processus agricoles conduit à l'utilisation d'intrants azotés comme le salpêtre (KNO_3), le guano, la tourbe pour fertiliser les sols.¹² En 1898, Sir William Crookes alerte la communauté scientifique britannique sur la nécessité de développer un procédé permettant d'activer l'azote moléculaire de l'air pour pouvoir

* Respiration anaérobie conduisant à la transformation des nitrates en diazote par les bactéries dénitrifiantes.¹⁵⁹

répondre à la demande alimentaire mondiale croissante.¹² Quelques années plus tard en 1908, le chimiste allemand Haber brevète un procédé de « synthèse de l'ammoniac à partir de ses éléments ».¹³ Il s'agit de réaliser l'activation du diazote moléculaire par hydrogénation à haute température au moyen d'un catalyseur au fer (Schéma 1).



*Schéma 1 : Réaction du procédé Haber-Bosch.*¹⁴

Ce procédé est ensuite monté en échelle par Carl Bosch ; c'est aujourd'hui un procédé industriel de grande envergure (150 Mt/an en 2021),¹⁵ consommant 1.4% de la production énergétique mondiale.¹⁶ L'ammoniac produit est utilisé pour synthétiser l'acide nitrique (procédé Ostwald) qui permet de former le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃), un engrais courant (Schéma 2).¹⁷ Au cours du XXème siècle, la mise en œuvre du procédé Haber-Bosch s'accompagne d'un accroissement important de la population (Figure 2).¹⁸ On estime que sans l'invention ce procédé, la population mondiale serait deux fois moindre. Le recours actuel à l'agriculture intensive, à faible efficacité en azote,[†] pour répondre à une demande alimentaire sans cesse croissante, stimule d'autant plus la production d'azote activé.¹⁹

[†] L'efficacité en azote est définie comme le rapport de la quantité nette d'azote dans le produit sur la quantité nette d'azote apportée. La moyenne mondiale est de 50%.³⁵

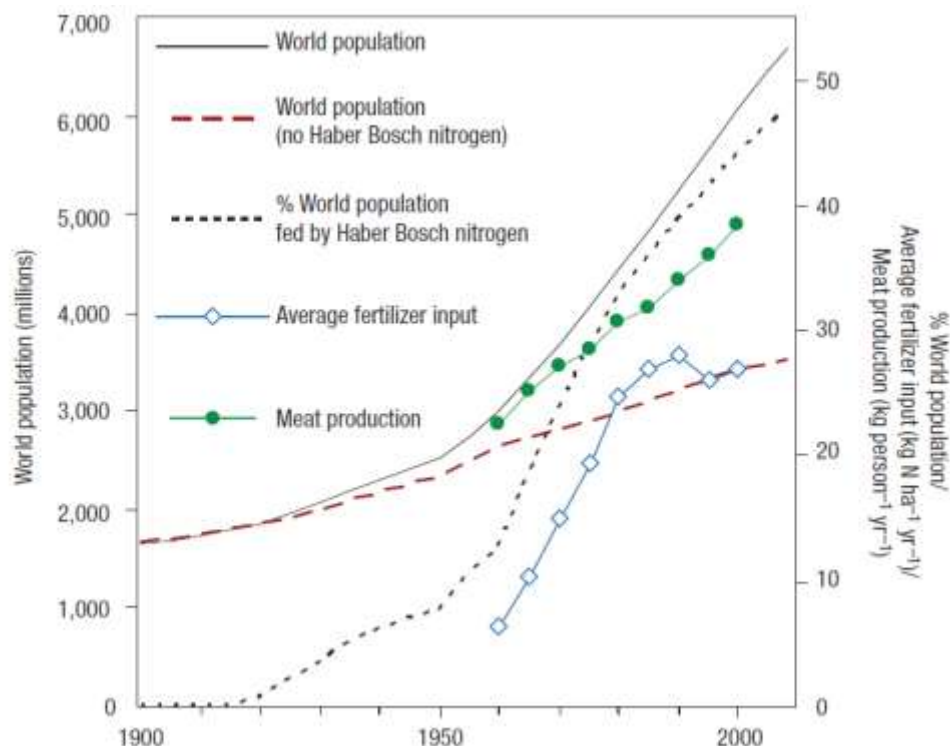


Figure 2 : Tendances d'évolution de la population humaine et de l'utilisation d'azote au cours du XX^{ème} siècle. Reproduit à partir de « How a century of ammonia synthesis changed the world », par J. Erisman et al., *Nature Geoscience* (2011).²⁰

Après l'enrichissement des sols, les formes activées de l'azote sont dispersées dans la « cascade de l'azote » formalisée par Galloway (Figure 3). Celle-ci s'oppose au concept traditionnel de cycle élémentaire fermé.²¹ Il s'agit d'un réseau de réservoirs biogéochimiques dans lesquels l'azote activé se transforme, s'accumule ou circule. Cette cascade prend en compte les phénomènes d'interconversion entre les divers degrés d'oxydation des formes activées de N, notamment les processus de dénitrification en N₂, seul moyen naturel (hors photolyse stratosphérique dans le cas de N₂O) de les neutraliser.²² En pratique, la production anthropique excessive d'azote activé ne peut pas être contrebalancée suffisamment rapidement par les bactéries dénitrifiantes présentes dans les sols et les eaux, ce qui conduit à leur accumulation dans certains réservoirs où ils peuvent perturber les écosystèmes présents ou détruire l'environnement. Ainsi, les formes solubles de N activé comme les nitrates NO₃⁻ viennent eutrophier les nappes phréatiques ;²³ les NO_x (NO et NO₂) polluent l'air, provoquant des maladies respiratoires.²⁴ Le protoxyde d'azote (N₂O), issu d'une dénitrification incomplète des oxydes d'azote (NO₃⁻, NO₂⁻, NO) par les bactéries dénitrifiantes, est émis dans l'atmosphère où il vient contribuer à l'effet de serre et à la destruction de la couche d'ozone.²⁵⁻²⁷

Notons que l'emploi d'engrais azotés sur les terres agricoles n'est responsable que de 70% des émissions totales de N₂O.²⁸ Une grande partie du reste des émissions est indirectement liée à l'agriculture intensive : la synthèse de l'acide nitrique utilisé pour produire le nitrate d'ammonium qui sert à enrichir les sols en azote est réalisée au moyen du procédé Ostwald de combustion de l'ammoniac, sous-produit de N₂O à hauteur de 400 000 t.an⁻¹.²⁹ D'autres procédés industriels d'envergure moindre sont co-produit de N₂O : c'est le cas de la synthèse industrielle de l'acide adipique, un précurseur du Nylon et de l'acide glyoxylique, précurseur médicamenteux (Schéma 3).³⁰⁻³²

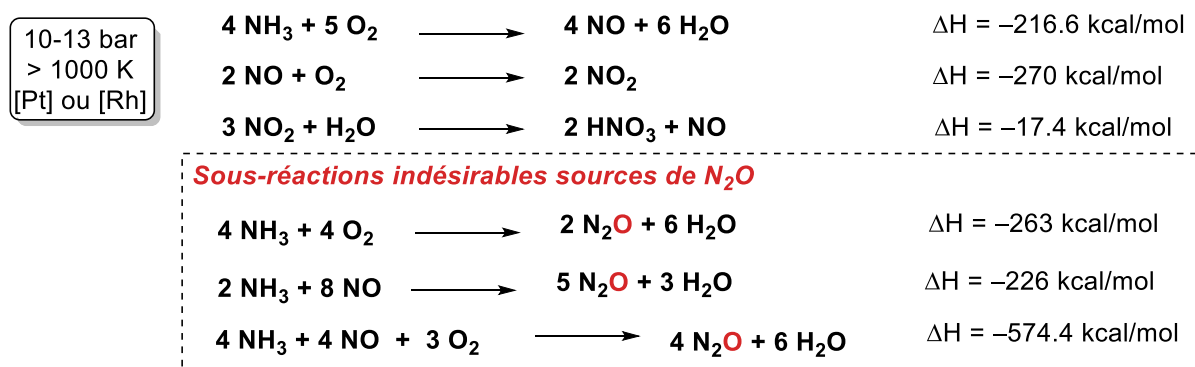


Schéma 2 : Réactions du procédé Ostwald.^{29,33}

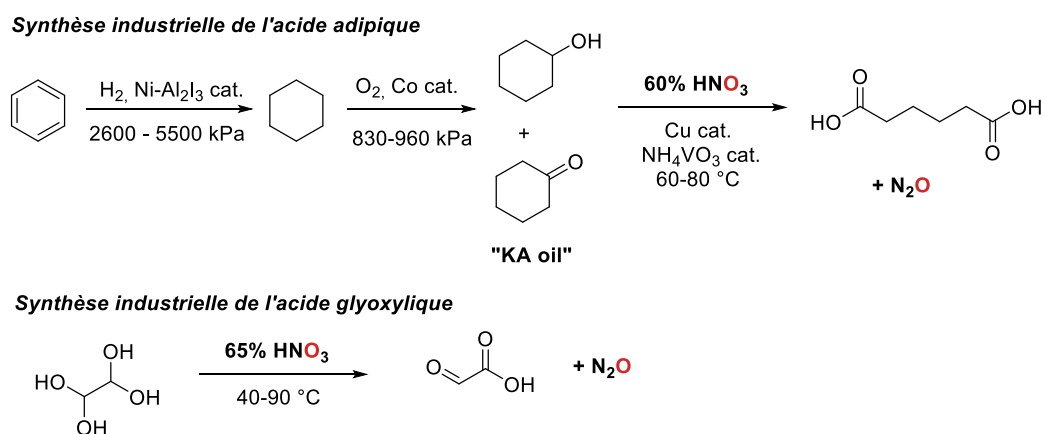


Schéma 3 : Réactions de la synthèse industrielle de l'acide adipique et de l'acide glyoxylique.^{31,34}

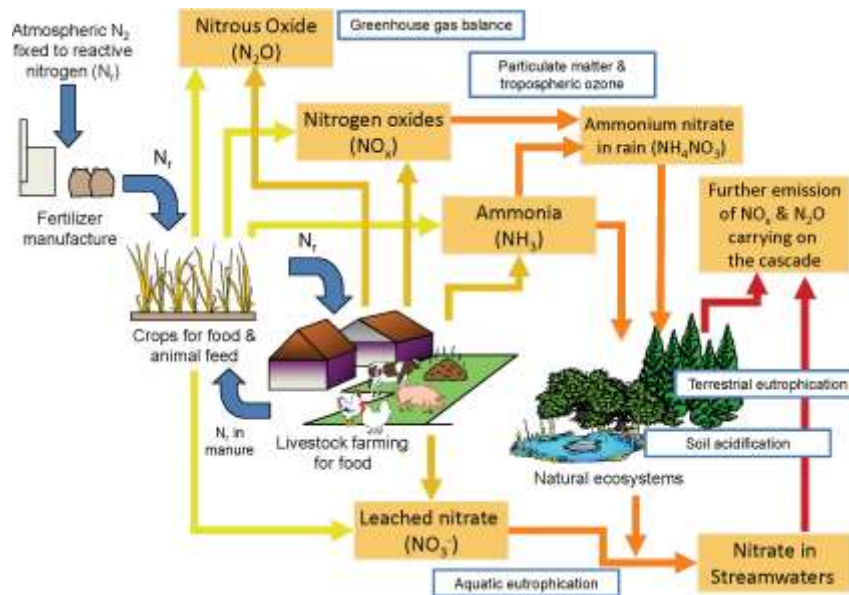


Figure 3 : Cascade de l'azote illustrant les effets d'un atome d'azote sur divers réservoirs biogéochimiques après avoir été activé. Les formes les plus polluantes de N activé sont dans les cases oranges ; les problèmes environnementaux liés sont encadrés en bleu. Les flèches bleues correspondent aux flux intentionnel de N activé tandis que les autres flux ne le sont pas. Abréviations : N_r, formes activées de l'azote ; NO_x, NO et NO₂. Reproduit à partir de « The European Nitrogen Assessment », par M. Sutton et al. (2011).³⁵

Bilan. L'agriculture intensive qui repose sur l'enrichissement des sols en azote activé provoque des émissions accrues de N₂O car le flux d'azote activé est trop intense pour être régulé par les bactéries dénitrifiantes. Des procédés industriels majeurs comme le procédé Ostwald ou les procédés de synthèse de l'acide adipique et de l'acide glyoxylique sont également producteurs de N₂O.

1.1.2 Les émissions anthropiques de protoxyde d'azote, un problème environnemental

Le protoxyde d'azote N₂O est un gaz à effet de serre 298 fois plus puissant que CO₂.³⁶ Ses émissions accrues depuis l'ère industrielle ont fait augmenter sa concentration atmosphérique de 2% par décennie depuis 150 ans (Figure 4), pour parvenir à un taux de 332 ppb en 2019.³⁷ Les sources anthropiques principales de N₂O sont principalement l'agriculture, l'industrie, la combustion de ressources fossiles, la combustion de biomasse.²⁸ Si la concentration atmosphérique de N₂O est plus faible que celle de CO₂, son fort pouvoir de réchauffement le rend responsable de 5% de l'effet de serre anthropique et en fait un contributeur majeur du réchauffement climatique.^{37,38}

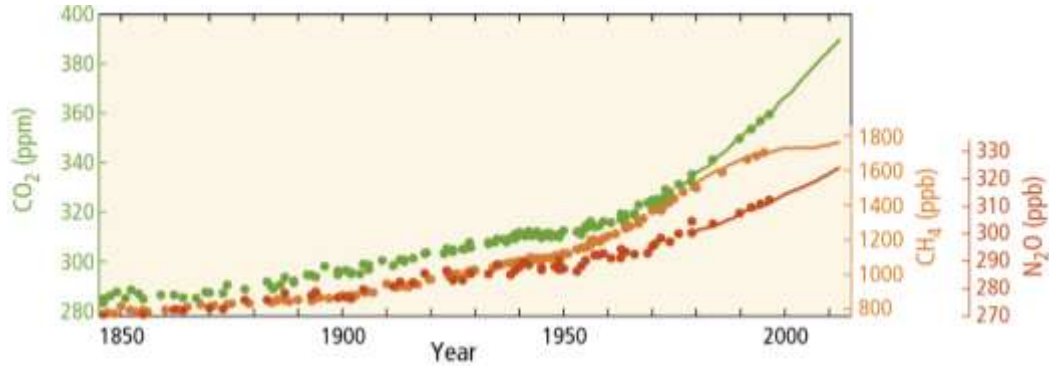


Figure 4 : Moyenne mondiale des concentrations de gaz à effet de serre (CO_2 en vert, CH_4 en orange, N_2O en rouge) déterminés à partir de mesures dans des carottes de glace (points) et de mesures atmosphériques directes (lignes). Reproduit à partir de : GIEC, « Rapport de synthèse : changements climatiques 2014 » (2014).³⁹

Lorsque N_2O atteint la stratosphère, il y est dégradé soit par photolyse ($\lambda < 337$ nm), soit par réaction avec un atome d'oxygène singulet excité ($O(^1D)$) (équations (1–3)).^{40–42} Ces réactions sont trop lentes pour permettre de neutraliser le flux anthropique : 120 ans sont nécessaires pour éliminer 63% de l'émission initiale et N_2O , cinétiquement stable, s'accumule dans l'atmosphère.^{27,43}



Une fraction du N_2O émis (10%) est converti en monoxyde d'azote NO (équation (3)) qui peut réagir avec l'ozone O_3 en donnant O_2 et le radical nitrate NO_3 (équations (4–5)).⁴⁴ Ceci fait de N_2O la principale substance à l'origine de la destruction de la couche d'ozone depuis que les émissions de CFC ont été régulées par le protocole de Montréal en 1987.²⁷



1.1.3 Leviers de diminution des émissions de N_2O

La transformation de N_2O en N_2 est réalisée dans la nature de manière catalytique par les réductases de N_2O lors de l'étape finale du processus de dénitrification dans les sols ou les rivières (voir partie 1.2.3(i)).⁴⁵ Avec des sols trop riches en nitrates, la dénitrification peut être

incomplète.^{46,47} La nitrification[‡] contribue également aux émissions de N₂O, lorsque l'oxydation de NH₃ est incomplète.⁴⁸⁻⁵⁰ Cette fraction des émissions de N₂O (70% des émissions totales) s'accumule fatalement dans l'atmosphère.²⁸ Les solutions pour endiguer ces flux reposeront donc sur l'optimisation de l'efficacité en azote des procédés agricoles.⁵¹ En revanche, les émissions industrielles de N₂O comme déchet des procédés de synthèse des acides nitrique, adipique et glyoxylique peuvent être endiguées à la source. Des procédés ont été mis au point à cet effet à partir des années 1990 ;⁵²⁻⁵⁴ aujourd'hui, 95% des effluents industriels de N₂O sont transformés en N₂ et O₂ soit par craquage thermique, soit par décomposition catalytique à des températures comprises entre 400 et 850 °C.^{29,55} Les émissions de N₂O en France ont ainsi considérablement diminué depuis la mise en place progressive de ces procédés (Figure 5). Une feuille de route de décarbonation de la filière chimie éditée en 2021 prévoit de diminuer encore les émissions françaises annuelles de N₂O de 0,8 Mt équivalent CO₂ (MtCO_{2,eq})[§] d'ici à 2030 pour atteindre un taux d'abattement de 98/99%.⁵⁶ Les leviers envisagés pour atteindre cet objectif sont le doublonnage des installations existantes ainsi que le développement de nouvelles technologies de catalyse.

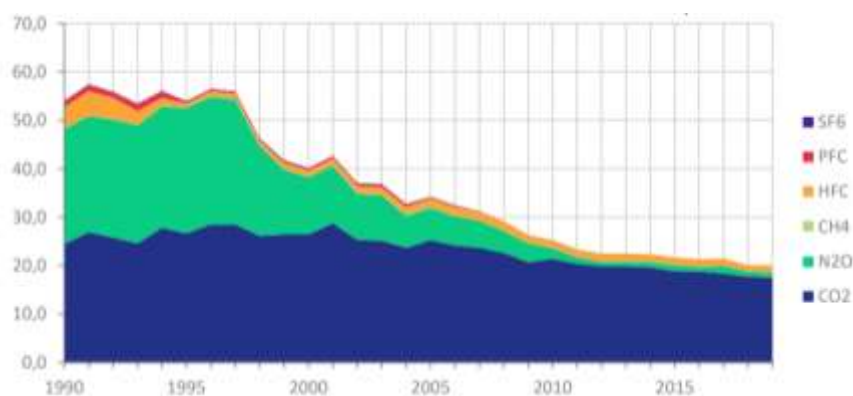


Figure 5 : Évolution des émissions de gaz à effet de serre de la Filière Chimie en France (en MtCO_{2,eq}). Source : feuille de route de décarbonation de la Filière Chimie (2021),⁵⁶ données : CITEPA – Format SECTEN (2020).⁵⁷

[‡] Respiration aérobie conduisant à l'oxydation de NH₄⁺ en en NO₂⁻ et NO₃⁻.¹⁵⁹

[§] 1 MtCO_{2,eq} correspond à la quantité de CO₂ qui provoquerait un forçage radiatif équivalent à l'émission de N₂O considérée.

1.2 Propriétés et réactivité de N₂O

1.2.1 Structure et propriétés

N₂O, mieux connu sous le nom de gaz hilarant, est utilisé entre autres comme additif de propulsion dans les fusées, comme anesthésiant médical ou encore dans les bombonnes de crème Chantilly où sa solubilité dans les lipides est mise à profit.⁵⁸⁻⁶⁰ C'est d'ailleurs cette même propriété qui lui permet de traverser facilement la barrière hémato-encéphalique et d'affecter l'organisme par inhibition du récepteur NMDA – un mode d'action similaire à celui de la kétamine.^{61,62}

Les structures de résonance principales de N₂O sont présentées dans le Schéma 4. Les distances de liaison valent 1,128 Å pour la liaison N–N et 1,184 Å pour la liaison N–O, d'après des mesures par spectroscopie rotationnelle.⁶³

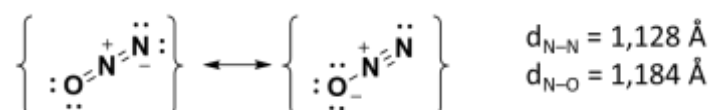
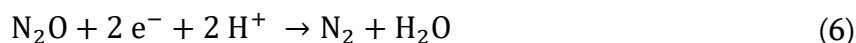


Schéma 4 : Structures de résonance de N₂O et longueurs de liaison.⁶³

N₂O est thermodynamiquement instable : sa formation à partir des corps simples N₂ et O₂ est endothermique ($\Delta G_f^\circ = 24,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ; en revanche sa décomposition en N₂ et O₂ présente une barrière d'activation de 59,0 kcal.mol⁻¹, ce qui le rend cinétiquement inerte.^{61,64} C'est un oxydant thermodynamique ($E^\circ(\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2) = 1,53 \text{ V/ECS}$) dont la réduction à deux électrons en présence de protons est décrite dans l'équation (6).⁶⁵ Sa réduction par catalyse représente un défi car l'abaissement des barrières cinétiques par coordination à des centres métalliques est entravé par le caractère faiblement σ -donneur et faiblement π -accepteur de ce mauvais ligand.⁶⁶



1.2.2 Coordination de N₂O

Les modes de coordination possibles de N₂O à des centres métalliques sont variés (Schéma 5).⁶⁶

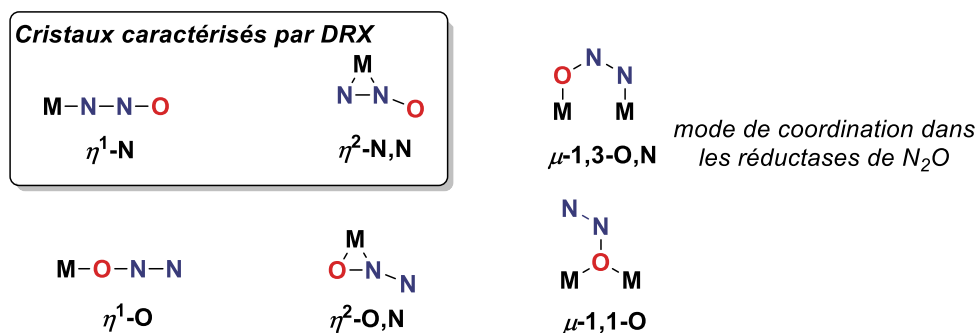


Schéma 5 : Modes de coordination possibles de N_2O à des centres métalliques. D'après Tolman, *Angewandte Chemie* (2010).⁶⁶

Peu de complexes à ligand N_2O ont pu être isolés, tant cette molécule est susceptible de se décomposer en diazote une fois coordonnée à un centre métallique. La majorité des rares structures décrites présentent une coordination η^1-N sur des complexes de ruthénium (II),^{67,68} de vanadium (III),⁶⁹ de rhodium (I),⁷⁰ de cuivre (I) (Figure 6).⁷¹ La coordination dans ce mode affecte peu la géométrie de N_2O qui reste quasiment linéaire ($N-N-O$ est compris entre $176,7$ et $179,1^\circ$). Les distances de liaison varient peu dans l'état coordonné par rapport à l'état libre : la liaison $N-N$ est légèrement plus courte (entre $1,078$ et $1,119$ Å contre $1,128$ Å dans N_2O libre) et la liaison $N-O$ mesure entre $1,175$ et $1,194$ Å (contre $1,184$ Å dans N_2O libre). Deux complexes présentant un ligand N_2O coordonné en mode η^2-N,N ont également été isolés et caractérisés : un complexe de cobalt (I) et un complexe de nickel (0).^{72,73} Dans ces deux structures, toutes les liaisons sont allongées par rapport à l'état libre et la molécule de N_2O est coudée avec un angle de l'ordre de 135° (Figure 6).

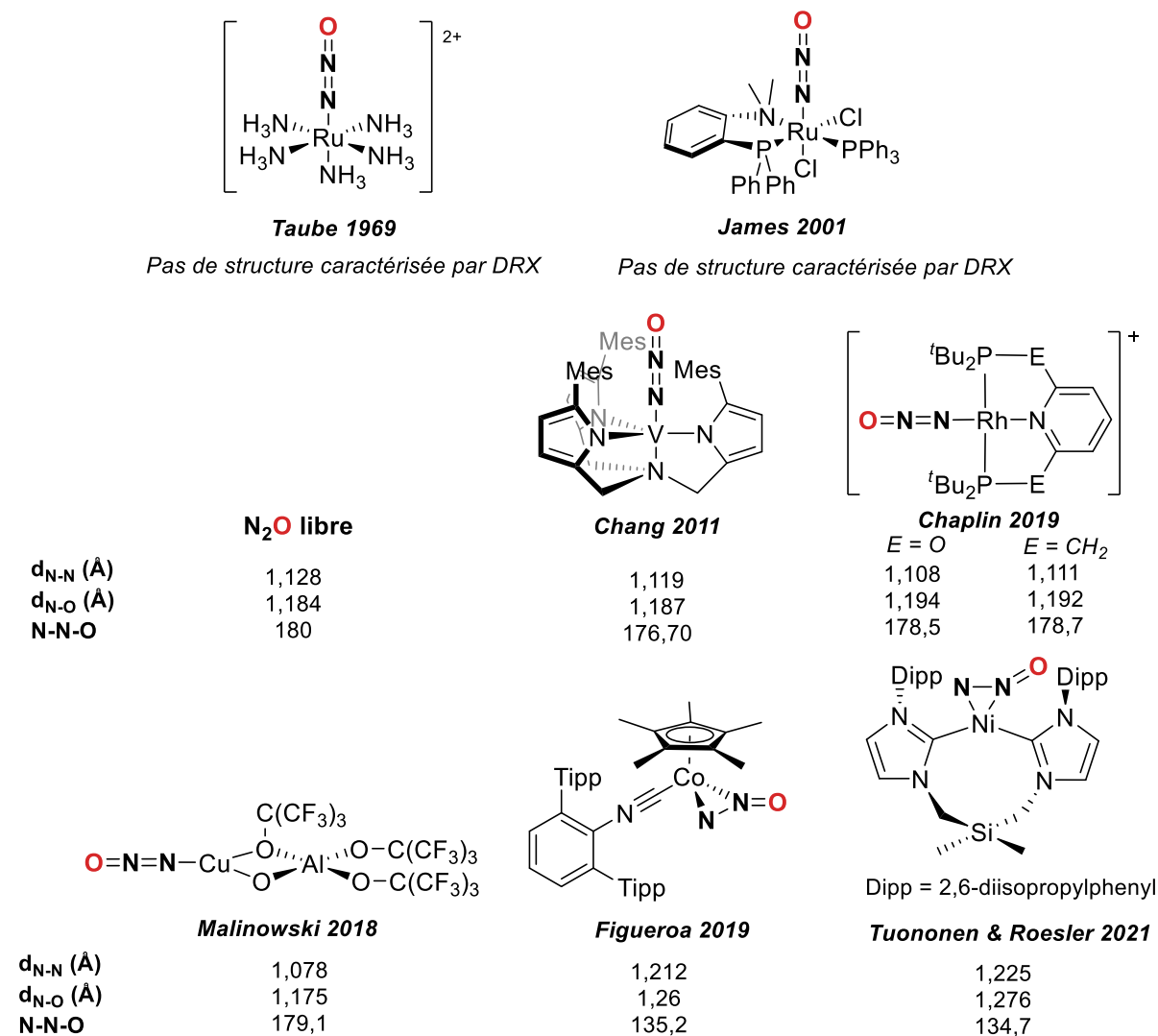


Figure 6 : Complexes de N₂O isolés ; distances de liaisons N–N et N–O et angle N–N–O lorsque ces paramètres ont pu être mesurés.^{63,67–73}

1.2.3 Activation de N₂O

- (i) **Par les enzymes.** Les réductases de N₂O, enzymes catalysant la conversion de N₂O en N₂, comportent deux centres actifs au cuivre : un centre binucléaire et un autre centre tétranucléaire avec un ponts sulfure.⁴⁵ Des études théoriques proposent que la coordination de N₂O de manière pontante μ -1,3-*O,N* à deux atomes de cuivre du centre tétranucléaire sous sa forme réduite permet de couder N₂O ; un transfert d'électron depuis le cluster dans l'orbitale π^* de N₂O provoque la rupture de la liaison N–O (Schéma 6).^{74–76} L'énergie calculée de l'état de transition de la rupture de la liaison N–O est de 18 kcal.mol⁻¹ mais diminue à 9–13 kcal.mol⁻¹ en présence de liaisons hydrogène entre N₂O et une espèce protique

(HCOOH dans la modélisation, les acides aminés avoisinants dans le système réel). Cette barrière énergétique disparaît lorsque la rupture de N–O est couplée à un transfert de proton.⁷⁵

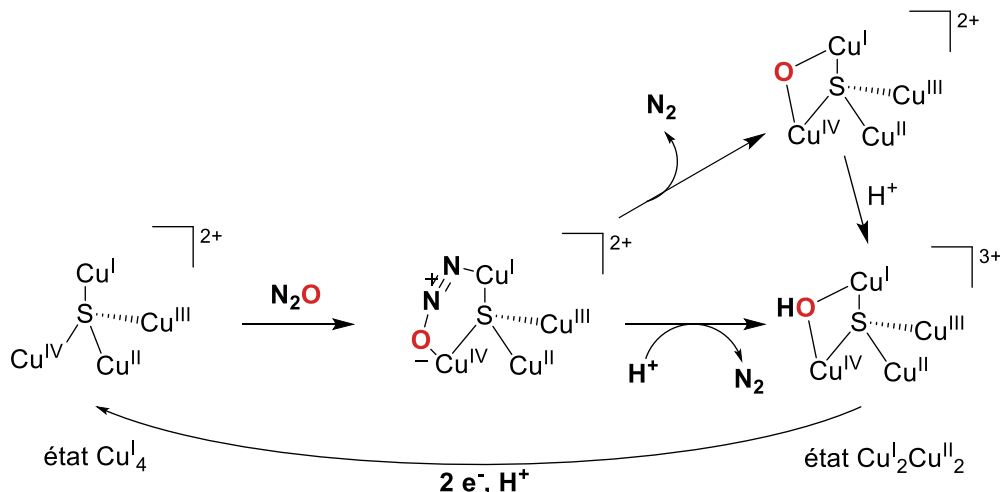
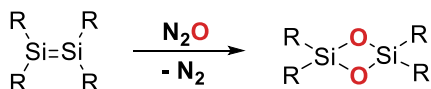


Schéma 6 : Mécanisme de la réduction de N₂O par la réductase de N₂O d'après des études computationnelles. Schéma adapté de Tolman, « Binding and activation of N₂O at transition-metal centers: Recent mechanistic insights », *Angewandte Chemie* 2010.⁶⁶

(ii) **Transfert d'oxygène stœchiométrique.** La plupart des réactions avec N₂O impliquent un transfert d'oxygène accompagné d'un dégagement de N₂ (Schéma 7). Ce type de réaction fonctionne en conditions douces avec des espèces très réactives, comme les composés du silicium ou du germanium bas-valents – N₂O est un oxydant plus sélectif que O₂ pour ce type de composés.^{77,78} Certains complexes peuvent aussi subir un transfert d'atome d'oxygène de N₂O pour donner un complexe métal-oxo. Parmi ces complexes, citons des complexes de titane (II),⁷⁹ de chrome (II),⁸⁰ de tantale (III),⁸¹ de zirconium (II),⁸² de vanadium (III),⁸³ de ruthénium (II), de lanthanides ou actinides bas-valents.⁸⁴ Le transfert d'oxygène peut également avoir lieu sur le ligand comme décrit par Bleeke en 1997 avec un complexe d'iridabenzène (III).⁸⁵ L'insertion de N₂O dans des complexes de nickel (II)-sulfure permet de transférer l'oxygène sur le nickel pour donner un complexe Ni-oxo capable d'oxyder CO en CO₂.⁸⁶ L'atome d'oxygène peut également être inséré dans une liaison M–H ou M–C.^{87,88} Enfin, l'hydrogénation stœchiométrique de N₂O pour donner N₂ et H₂O a été décrite avec des complexes de ruthénium (II),^{87,89} d'osmium (II),⁹⁰ d'iridium (I).⁹¹ Les méthodes catalytiques de désoxygénation de N₂O seront décrites en partie 1.2.4.

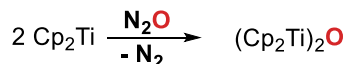
Oxydation des disilènes

Roesky, Stalke 2011



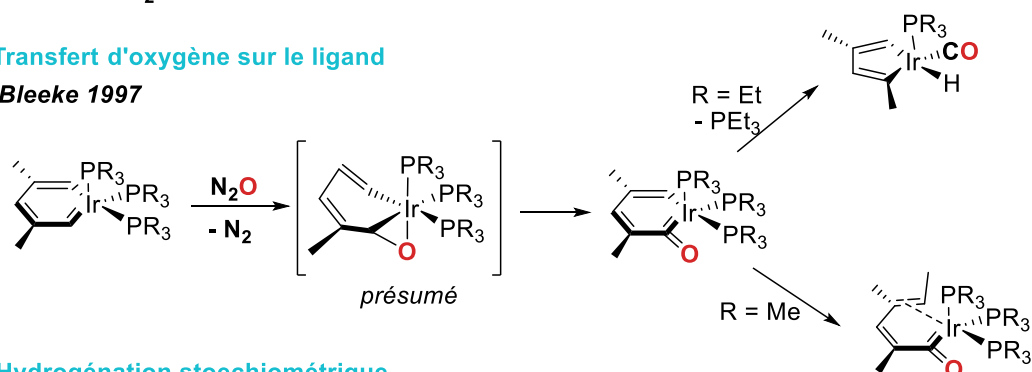
Formation d'un complexe oxo

Bottomley 1980



Transfert d'oxygène sur le ligand

Bleeke 1997



Hydrogénation stoechiométrique

Piers 2015

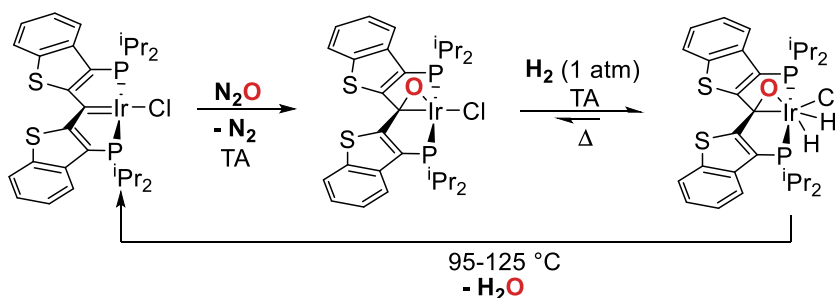
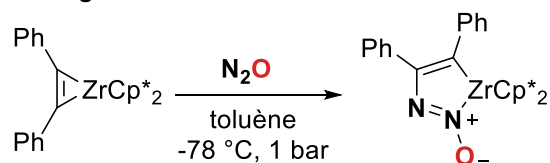
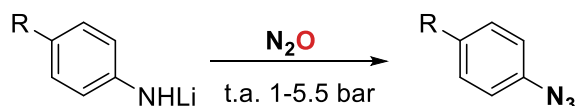
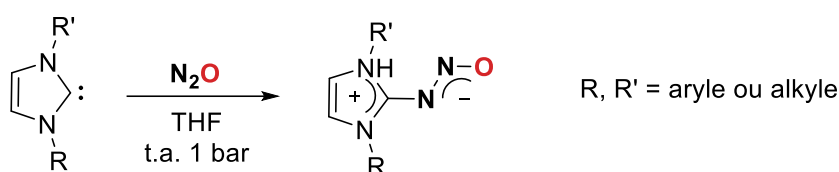
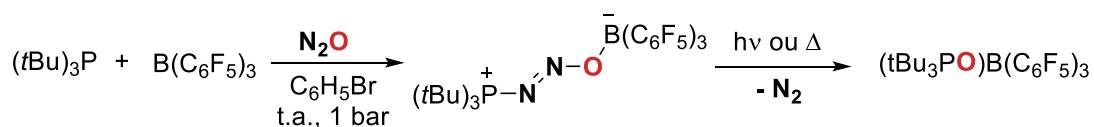


Schéma 7 : Exemples de réactivité de N_2O par transfert d'oxygène stoechiométrique.^{77,79,85,91}

(iii) **Autres réactivités.** Parmi les multiples réactions qui ont été observées avec N_2O , citons son insertion dans des liaisons $\text{M}-\text{C}$ ou $\text{M}-\text{H}$.^{92,93} Des procédures synthétiques ont également été développées pour utiliser N_2O comme donneur d'atome d'azote, par exemple pour la synthèse d'azotures ou de composés azoïques.^{79,84,94-98} Le piégeage covalent de N_2O par des carbènes N -hétérocycliques ou par des paires de Lewis frustrées a également été décrit par les groupes de Severin et de Stephan respectivement (Schéma 8).^{99,100}

Rheingold 1990**Anselme 1968****Severin 2012****Stephan 2009**Schéma 8 : Exemples de réactivité de N₂O sans transfert d'atome d'oxygène.^{94,96,100,101}**1.2.4 Application de l'activation de N₂O à sa désoxygénation catalytique****1.2.4.1 Méthodes où N₂O sert d'oxydant doux**

L'aptitude de N₂O à transférer un atome d'oxygène sur un complexe de métal de transition ouvre la voie à des procédures d'oxydation catalytiques douces lorsque le complexe métal-oxo résultant est capable de transférer à son tour l'oxygène sur un substrat (Figure 7). Souvent, N₂O se révèle plus sélectif que O₂ comme oxydant dans ces procédures.^{84,102}

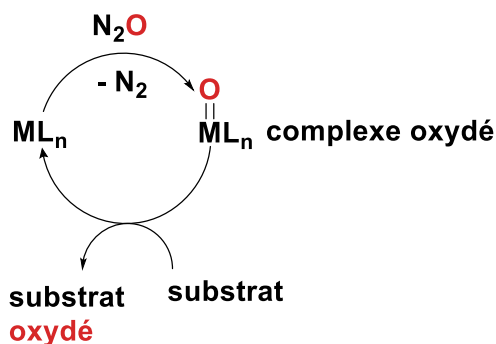
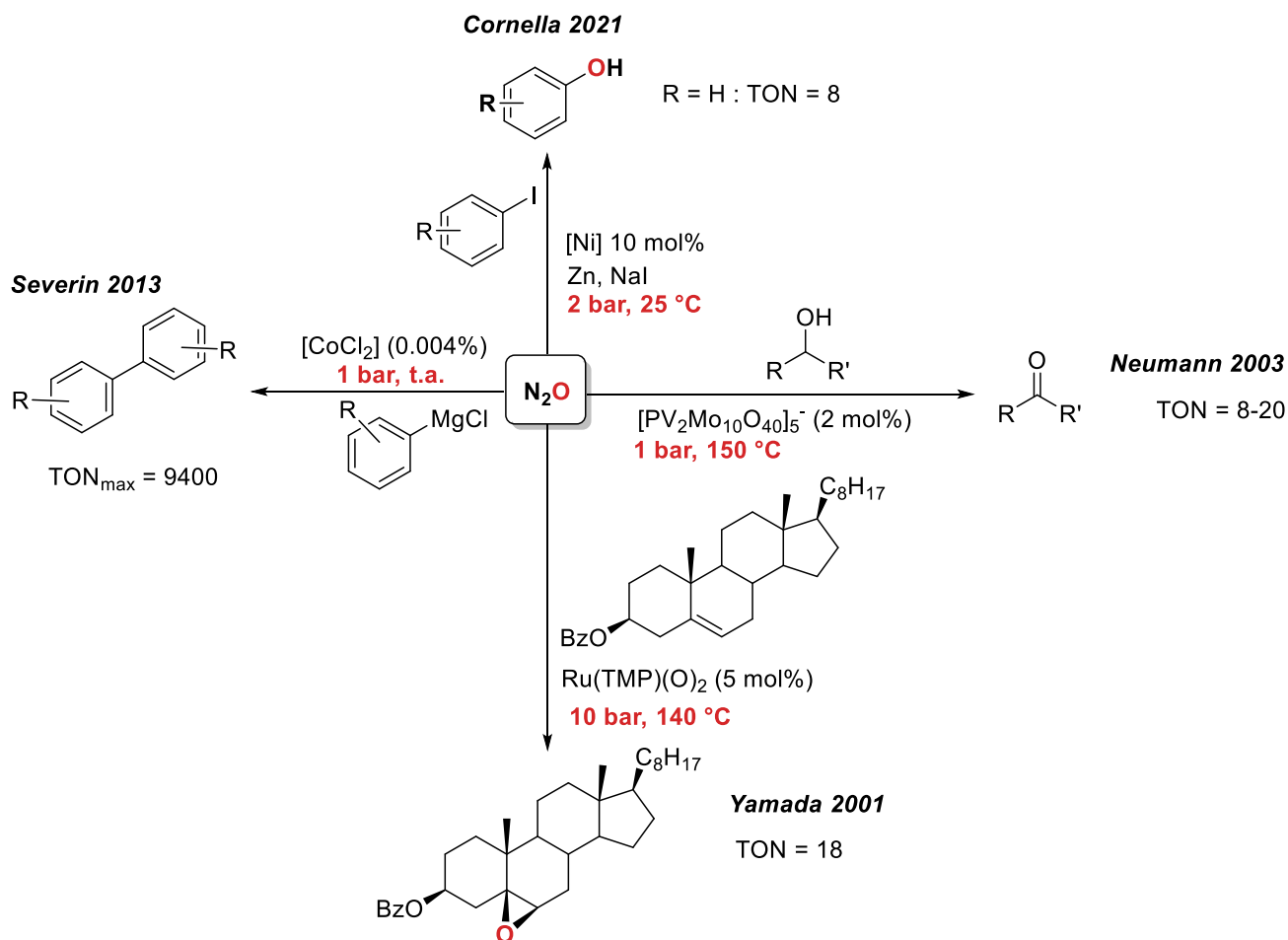


Figure 7 : Principe général de la désoxygénation catalytique de N_2O . D'après Severin, « *Synthetic Chemistry with nitrous oxide* », *Chem. Soc. Rev.* (2015).⁸⁴

Le groupe de Yamada a développé plusieurs procédures d'oxydation avec N_2O catalysées par porphyrines de ruthénium à haute température : l'époxydation d'alcènes, l'oxydation des alcools benzyliques primaires et secondaires, l'oxydation des dérivés hydrogénés d'anthracènes.¹⁰³ Toutes ces méthodes requièrent des conditions plutôt dures : 10 bar de N_2O et des températures comprises entre 140 et 200 °C. Des réactions d'homocouplage d'organomagnésiens ont été décrites par le groupe de Séverin à température ambiante sous 1 bar de N_2O , avec un TON maximal de 9400.¹⁰⁴ Le groupe de Neumann a décrit l'utilisation de polyoxométallates peuvent catalyser la formation de cétones à partir d'alcools, alcanes ou alcènes à 150 °C avec N_2O .^{105,106} Récemment, le groupe de Cornella a développé plusieurs procédures douces pour la synthèse de phénols ou d'alcools primaires catalysées par des complexes de nickel (II) avec N_2O comme oxydant.^{107,108}

Schéma 9 : Procédures catalytiques d'oxydation de composés organiques avec N_2O .^{104,107,109-111}

Parenthèse : décomposition de N_2O en système hétérogène. La synthèse du phénol avec N_2O avait déjà été réalisée par catalyse hétérogène de l'oxydation du benzène en 1983.¹¹² Cette réaction très sélective (N_2O s'y montre plus spécifique que O_2 comme oxydant) est catalysée à 200 °C par des zéolithes comportant un site actif de fer (III) sur lequel l'atome d'oxygène de N_2O vient s'adsorber.^{102,112,113} Un procédé développé par BIC et Solutia dans les années 1990 intègre cette réaction (Schéma 10).¹⁰² Il s'agit d'hydrogéner le phénol pour obtenir un mélange de cyclohexanone/cyclohexanol (« KA oil ») qui est ensuite oxydé avec HNO_3 pour former l'acide adipique. Le sous-produit d'oxydation N_2O peut être recyclé pour oxyder le benzène en phénol.

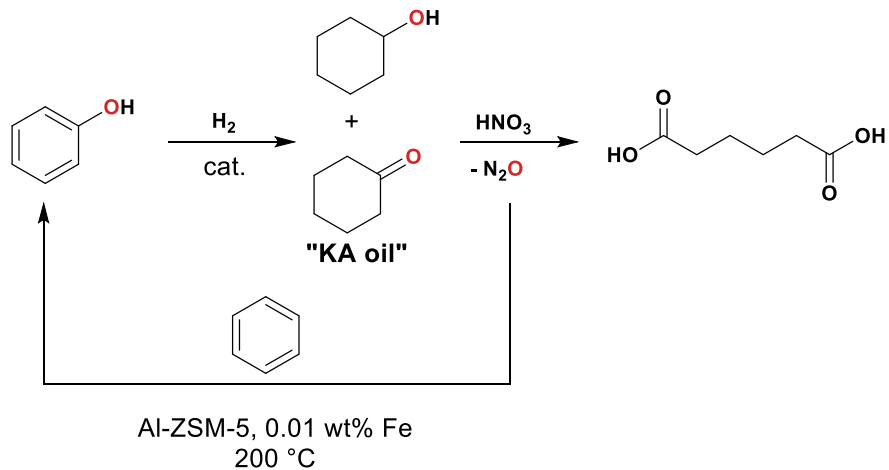
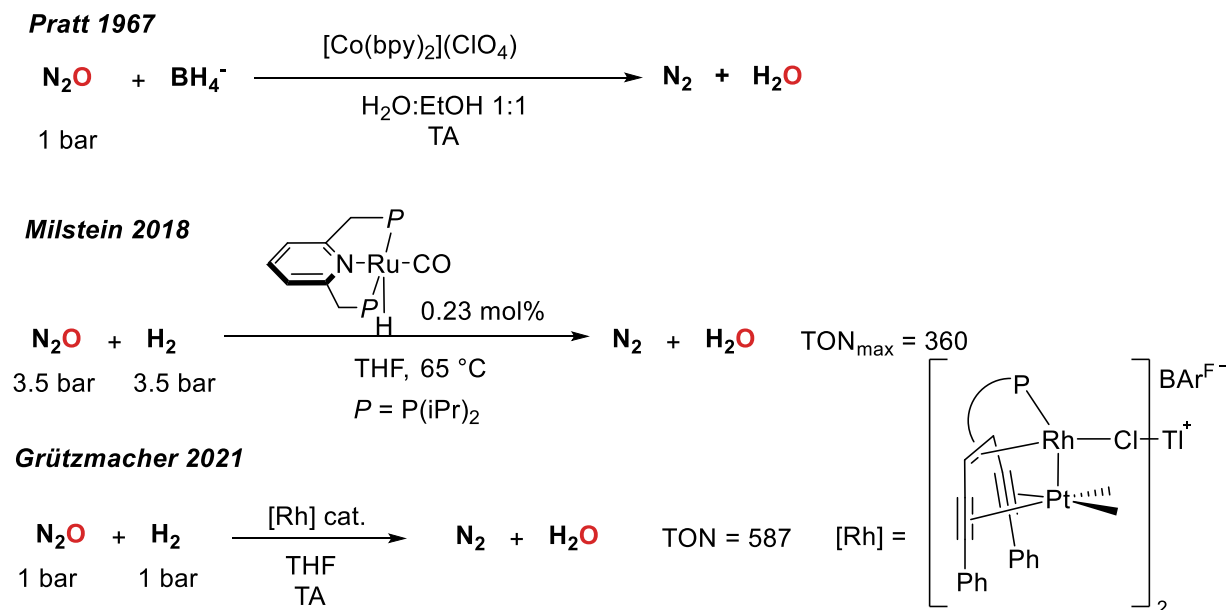


Schéma 10 : Principe du procédé BIC/Solutia.¹¹³

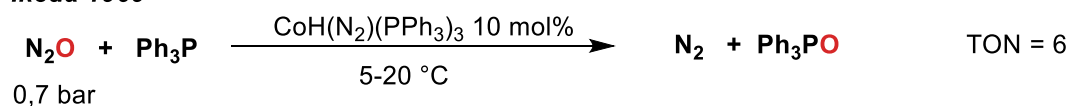
1.2.4.2 Méthodes catalytiques visant la réduction de N₂O

- (i) **Réduction de N₂O avec des hydrures ou par hydrogénation** (Schéma 11). En 1967, la première procédure catalytique de réduction de N₂O est publiée, avec des catalyseur de cobalt (I) ou de rhodium (I) et le réducteur sacrificiel BH₄⁻.^{114,115} Le groupe de Milstein a développé en 2017 une méthode d'hydrogénation de N₂O catalysée par un hydrure de ruthénium (I) à ligand pinceur.¹¹⁶ Les conditions de réaction sont douces (7 bar, 65 °C) et le TON est de 360. Une autre méthode d'hydrogénation applicable à N₂O, NO₂ et NO a été développée ultérieurement par Grützmacher au moyen d'un catalyseur bimétallique de rhodium (I) – platine (II).¹¹⁷

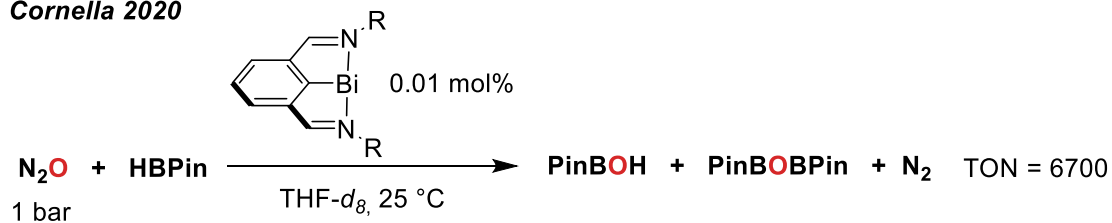
Schéma 11 : Méthodes d'hydrogénation catalytique de N_2O .^{116,117}

- (ii) **Utilisation de composés oxophiles.** Nombre de méthodes s'appuient sur l'oxophilie d'un réactif sacrificiel comme les composés du silicium, du bore ou du phosphore pour désoxygéner N_2O . L'oxydation des phosphines par N_2O catalysée par des complexes de cobalt ou de nickel est connue depuis 1969.¹¹⁸ Le groupe de Milstein a décrit l'hydrosilylation de N_2O par insertion de l'atome d'oxygène dans une liaison Si–H catalysée par un hydruure de ruthénium (I) à ligand pinceur.¹¹⁶ Plus récemment, le groupe de Cornella a rapporté l'oxydation catalytique du pinacolborane avec N_2O catalysée par un complexe de bismuth (I) à 25 °C sous 1 bar de N_2O . Le TON de ce système est de 6700, ce qui est élevé pour un catalyseur homogène de réduction de N_2O .¹¹⁹ Une procédure sans métaux a été rapportée par notre laboratoire ; la désoxygénation de N_2O par des disilanes catalysée par l'ion fluorure se déroule en conditions douces, à 20 °C sous 1 bar (Schéma 12).¹²⁰

Ikeda 1969



Cornella 2020



Cantat, Anthore-Dalion 2019

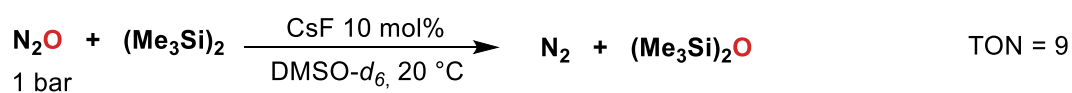
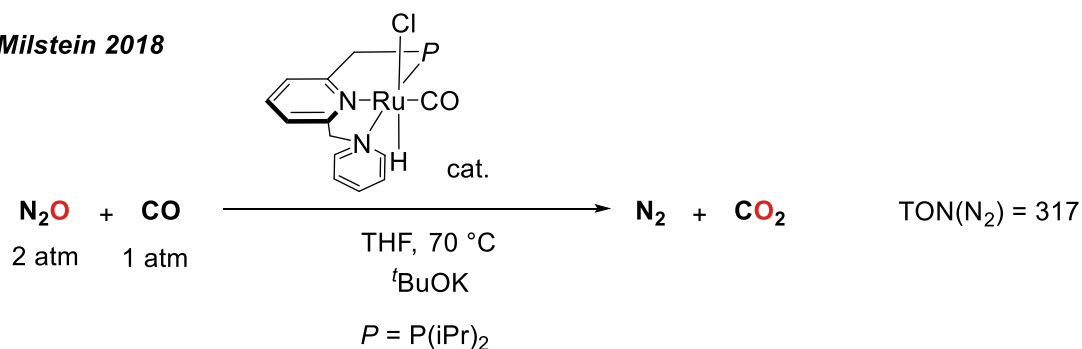


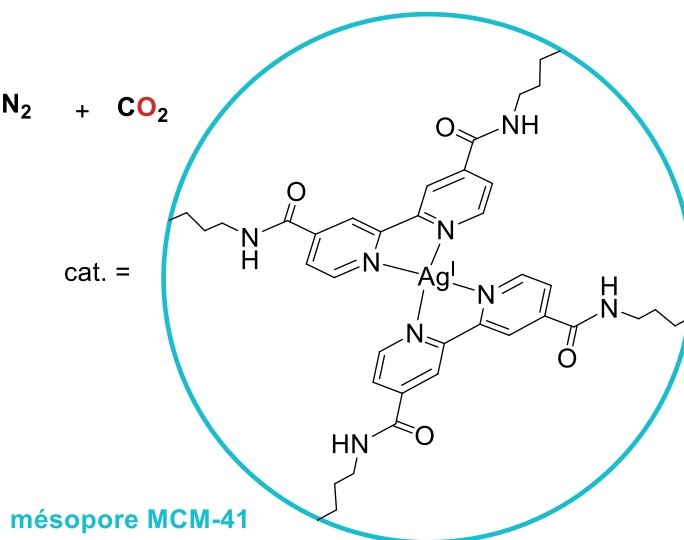
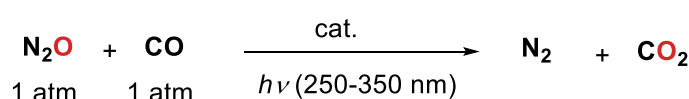
Schéma 12 : Désoxygénation catalytique de N_2O par des réactifs oxophiles.¹¹⁸⁻¹²¹

- (iii) **Réduction de N_2O avec CO comme réducteur sacrificiel.** Le groupe de Milstein a publié en 2018 une procédure d'oxydation de CO en CO_2 par N_2O catalysée avec un complexe de ruthénium à ligand pinceur.¹²² Des complexes d'argent (I) à ligand bipyridine immobilisés sur des matériaux mésoporeux à base d'aluminosilicates permettent également de transférer l'oxygène de N_2O à CO par photocatalyse hétérogène sous irradiation UV (250-350 nm).¹²³

Milstein 2018



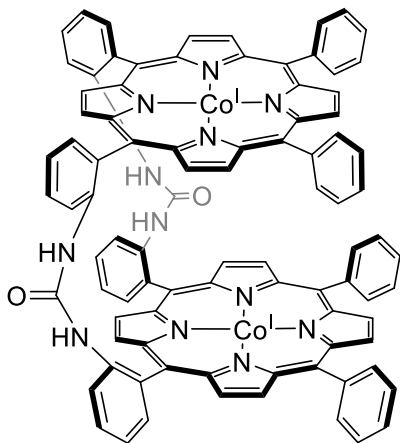
Anpo 2008

Schéma 13 : Méthodes catalytiques de transfert d'oxygène de N_2O à CO .^{122,123}

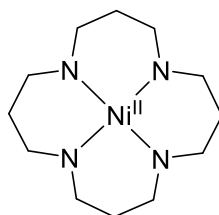
- (iv) **Électrocatalyse.** En 1981, Collman publie une procédure de réduction électrocatalytique de N_2O avec des porphyrines de cobalt (I) dont la structure est pensée pour pouvoir fixer N_2O entre deux centres métalliques situés face à face (Schéma 14).¹²⁴ L'activité catalytique est meilleure en présence de protons. En 1986, Kuwabata montre que N_2O peut être réduit électrocatalytiquement au moyen d'électrodes greffées avec des clusters Fe-Mo.¹²⁵ En 1990, Taniguchi *et al.* rapportent la réduction de N_2O en N_2 dans l'eau électrocatalysée par des cyclames de nickel (II) sur électrode de mercure.¹²⁶ Enfin, des électrodes greffées avec des protéines hémiques comme le cytochrome P450 ou la myoglobine permettent de réaliser la réduction électrocatalytique de N_2O en N_2 et HO^- dans l'eau.¹²⁷ Le mécanisme proposé postule l'interaction de N_2O avec un centre actif de fer (I), forme réduite de P450. Plus récemment, le groupe de Costentin a publié une procédure électrocatalytique de désoxygénation de N_2O avec le catalyseur $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ dans le cadre d'une collaboration avec notre laboratoire.¹²⁸ Le mécanisme proposé postule la coordination de

N_2O sur une forme diréduite du catalyseur, $[Re(bpy)(CO)_3]^-$. La présence de donneurs de protons comme H_2O permet d'augmenter les courants catalytiques.

Collman 1981



Taniguchi 1990



Costentin 2021

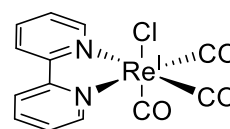


Schéma 14 : Complexes utilisés pour l'électrocatalyse de réduction de N_2O en N_2 .^{124,126,129}

2 Objectifs : désoxygénation photocatalytique de liaisons X–O (X = N, S)

2.1 Problématique : activation de liaisons fortes

Sous les conditions oxydantes de notre atmosphère et du fait de l'activité humaine, les cycles biogéochimiques sont perturbés : les espèces les plus oxydées s'accumulent, comme nous venons de le présenter sur le cas des oxydes d'azote. Maîtriser la rupture de la liaison N–O est une clé de la fermeture du cycle de l'azote ; c'est un défi car les potentiels thermodynamiques des couples redox de l'azote sont très variés (Figure 8). À l'obstacle thermodynamique viennent s'ajouter des spécificités cinétiques, comme détaillé dans le cas de N_2O .

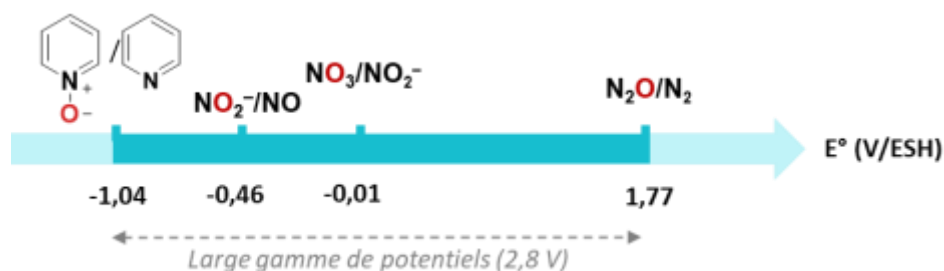


Figure 8 : Potentiels d'oxydoréduction des couples de l'azote.^{65,131}

La maîtrise des réactions de désoxygénation de liaison N–O peut également avoir des applications en chimie de synthèse. Par exemple, l'oxydation de la pyridine permet d'activer la liaison C–H en *ortho* de l'azote ; la désoxygénation après une étape de fonctionnalisation peut être souhaitable.¹³⁰ Il s'agit là aussi de rompre la liaison N–O. Ici cependant, la difficulté de la réaction réside plus dans l'aspect thermodynamique puisque les oxydes de pyridine sont de mauvais oxydants ($E(\text{PNO/pyridine}) = -1,04 \text{ V/ESH}$) ;¹³¹ leur potentiel de réduction à un électron est très négatif ($E(\text{PNO/PNO}^{\bullet-}) = -2,06 \text{ V/ESH}$),¹³² mais leur activation est facilitée par leur pouvoir coordonnant.

Enfin, la désoxygénation d'autres liaisons X–O appelle à être explorée de manière plus approfondie : c'est notamment le cas des liaisons S–O. Ce type de liaison est présent en particulier dans la molécule de SO_2 , gaz toxique notoire dont les émissions constituent une fuite dans le cycle du soufre.¹³³ Les liaisons S–O sont globalement beaucoup plus fortes que les liaisons N–O, ce qui accentue la difficulté de la tâche ($\text{BDE}_{\text{X-O}}(\text{SO}_2) = 130 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre 39 kcal.mol^{-1} pour N_2O et 63 kcal.mol^{-1} pour l'oxyde de pyridine) (Figure 9).¹³⁴ Dans le cadre de cette thèse, seule la désoxygénation des sulfoxydes a été abordée car la liaison S–O y est moins forte que dans SO_2 ($\text{BDE}_{\text{S-O}}(\text{DMSO}) = 89 \text{ kcal.mol}^{-1}$) ;¹³⁵ à nouveau, cette réaction a des applications en chimie de synthèse puisque le groupement S–O des sulfoxydes est utilisé comme inducteur chiral en synthèse asymétrique.¹³⁶

La désoxygénation des liaisons X–O évoquées requiert en général des conditions dures de température et de pression, comme nous l'avons vu avec N_2O .^{**} Dans ce contexte, un article paru dans la revue *Nature* en 2018 appelle au développement de nouvelles stratégies thermo-, électro- ou

^{**} Pour éviter des lourdeurs, l'état de l'art de la désoxygénation des oxydes d'azote aromatiques et des sulfoxydes sera détaillé dans les chapitres concernés.

photocatalytiques fonctionnant à faible énergie pour la maîtrise des réactions d'interconversion des degrés d'oxydation de l'azote.¹⁴¹ Dans cette thèse, nous avons choisi d'explorer les possibilités offertes par la photocatalyse pour réaliser la désoxygénation de N₂O, des oxydes d'azote aromatiques et des sulfoxydes.

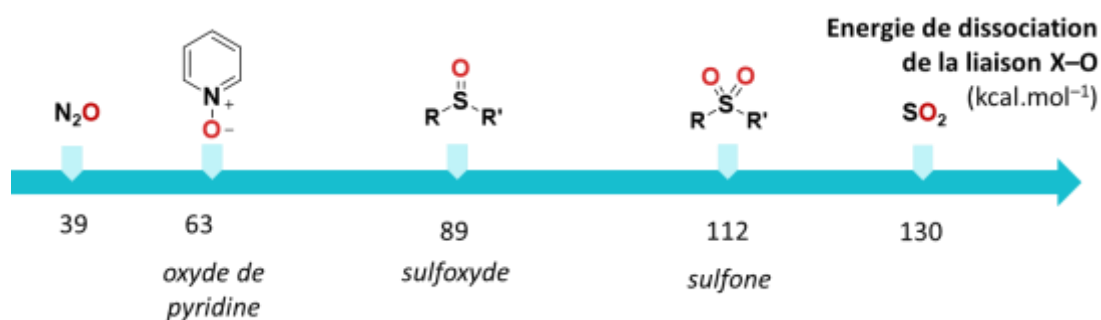


Figure 9 : Énergie de la liaison X-O dans les oxydes d'azote et de soufre.^{135,137-140}

2.2 Intérêt de la photocatalyse pour l'activation de liaisons X-O

2.2.1 La photocatalyse, un outil pour convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique

En 1912, Giacomo Ciamician publie un article qui fera date dans l'histoire de la photochimie : « *The Photochemistry of the Future* ». ¹⁴² Il y trace les fondements et perspectives de la photochimie dans le contexte d'une civilisation déjà très dépendante des énergies fossiles pour son développement. Cet article soulève la limite posée par l'utilisation d'une ressource énergétique non renouvelable, à l'époque le charbon : ce stock d'énergie chimique accumulée après des millions d'années de conversion d'énergie lumineuse par des organismes morts est épuisable. Les autres sources d'énergie envisageables au début du siècle sont soit difficiles à maîtriser (énergie interne de la Terre), soit insuffisantes (chaleur du soleil, vagues, biomasse), soit jugées trop futuristes pour l'époque (énergie atomique). Pour lui, seule l'énergie solaire est suffisamment abondante pour répondre à l'épuisement des énergies fossiles. Il dessine alors les premiers contours de ce qui deviendra la photosynthèse artificielle, c'est-à-dire la production de composés d'intérêt alimentée par l'énergie solaire – à l'instar des plantes.

Les propos tenus dans cet article ont un écho singulièrement moderne. Le principal intérêt de la photocatalyse s'apprécie lorsqu'on considère le contexte de crise énergétique du XXI^{ème} siècle et les conséquences climatiques liés à la combustion des ressources fossiles.^{37,143} Parmi les ressources énergétiques renouvelables, l'énergie solaire est la plus abondante : en une heure, la Terre reçoit du Soleil $4,3 \times 10^{20}$ J, soit plus que l'énergie consommée par l'humanité en un an ($4,1 \times 10^{20}$ J en 2001).¹⁴⁴ Autre avantage non négligeable, l'énergie lumineuse est répartie relativement équitablement sur la surface du globe et est inépuisable à l'échelle de l'humanité. La photocatalyse, en faisant miroiter de parvenir à capter et exploiter ce flux énergétique renouvelable, apparaît comme une solution intéressante pour répondre au problème énergétique de notre siècle. Ce constat a stimulé des efforts de recherche soutenus au cours des dernières décennies, avec des applications qui se sont étendues à des domaines aussi variés que l'énergie,¹⁴⁵ l'information,¹⁴⁶ la dépollution,¹⁴⁷ la chimie de synthèse.¹⁴⁸ Les enjeux techniques liés à la maîtrise de cette source d'énergie sont de réussir à la collecter, à la convertir en d'autres formes d'énergie et à la stocker, car le flux solaire est intermittent.¹⁴⁴

1.1.1 Intérêts de la photocatalyse pour la chimie

La possibilité de travailler avec des états excités très énergétiques ouvre une multitude de nouvelles voies réactionnelles, que ce soit pour réaliser des transformations déjà connues en conditions plus douces ou même pour réaliser de nouvelles réactions inaccessibles par voie thermique (Figure 10).¹⁴⁹⁻¹⁵¹ En plus d'être un réactif très énergétique, le photon présente l'avantage de générer un faible nombre d'états excités, de manière très ciblée en fonction de sa longueur d'onde. Chaque état excité ayant sa propre structure électronique et ses propriétés uniques (géométrie, pK_a, potentiel redox), il peut conduire à un seul produit ; les réactions photochimiques sont donc souvent très sélectives.¹⁵² Cette sélectivité peut parfois même être modulée avec la longueur d'onde du photon.¹⁵³

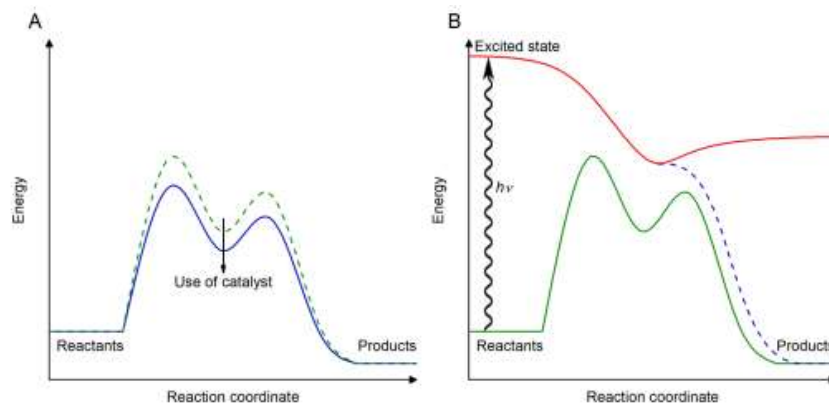


Figure 10 : Principes comparés de la thermocatalyse (à gauche) et de la photocatalyse (à droite). Source : T. Noël et al., « Technological Innovations in Photochemistry for Organic Synthesis: Flow Chemistry, High-Throughput Experimentation, Scale-up, and Photoelectrochemistry », *Chem. Rev.* (2022).¹⁵⁶

Enfin, utiliser la lumière comme source d'énergie permet de satisfaire plusieurs des 12 principes de la chimie verte énoncés en 2010 pour ériger les lignes directrices d'une chimie de synthèse moins dangereuse et plus respectueuse de l'environnement.^{154,155} Par ordre de pertinence, nous citerons l'amélioration de l'efficacité énergétique, puisque l'énergie de l'état excité permet souvent de faire fonctionner les réactions photocatalytiques à température et à pression ambiantes ;¹⁵⁰ la possibilité de travailler avec des réactifs bénins car la lumière vient générer transitoirement des espèces très réactives *in situ*, permettant de s'affranchir des réactifs intrinsèquement énergétiques ; le principe de catalyse pour des raisons évidentes.

1.1.2 Principe de la conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique

La première étape de tout processus photophysique est l'absorption d'un photon.¹⁵⁷ La longueur d'onde du photon incident doit correspondre à une transition électronique de l'espèce irradiée pour pouvoir générer un état excité. Si l'on irradie une molécule dans un état singulet S_0 , l'absorption d'un photon permet de générer un état excité S_n . Une relaxation vibrationnelle se produit très rapidement pour arriver sur le niveau vibrationnel le plus bas en énergie de l'état S_n . Plusieurs processus de désexcitation, radiatifs ou non, sont alors en compétition (Figure 11) :

- La conversion interne, transition non radiative entre états électroniques de même spin, fait passer la molécule de S_2 à S_1 puis de S_1 à S_0 . La fluorescence peut également désactiver S_1 de manière radiative.

- La conversion inter-système, transition non radiative entre deux états de spins différents, permet de passer de S_1 à T_1 puis de T_1 à S_0 . L'état T_1 peut également être désactivé par phosphorescence pour revenir à l'état S_0 (transition radiative).

La conversion intersystème et la phosphorescence, contrairement à la fluorescence, sont interdites de spin ; toutefois, cette interdiction peut être levée dans certains cas, notamment avec les complexes de métaux de transition où la présence d'un atome lourd augmente le couplage spin-orbite qui permet de combiner des états de multiplicités différentes.¹⁵² L'interdiction de spin est responsable des temps de vie plus longs des états triplets par rapport aux états singulets.

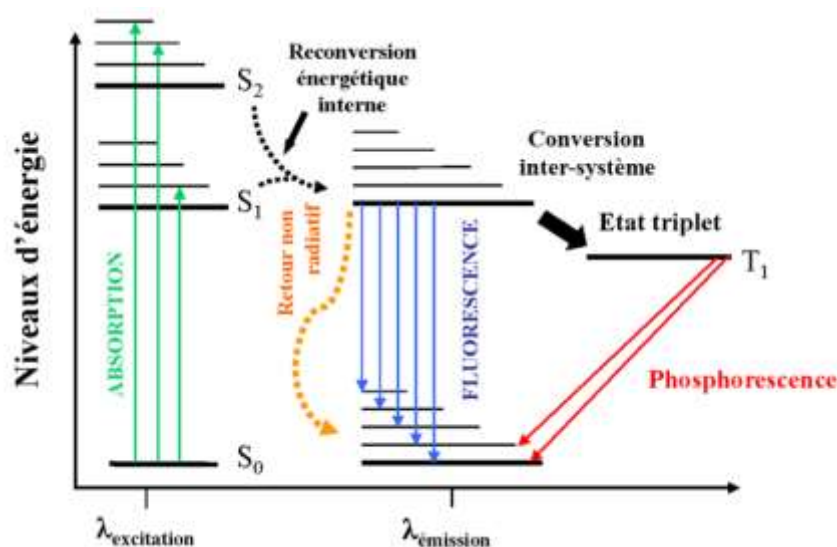


Figure 11 : Diagramme de Perrin-Jablonski. Les états vibrationnels fondamentaux sont représentés avec une ligne épaisse. Adapté de D. Maurel, licence CC BY-SA 2.5.

Les états S_1 et T_1 sont ceux qui peuvent initier des réactions chimiques, car eux seuls ont une durée de vie suffisante pour être engagés dans des collisions bimoléculaires. Ainsi, l'état excité d'une molécule pourra être inhibé par interaction avec une autre molécule *via* à divers processus comme l'association pour former des excimères ou exciplexes, le transfert de proton, la fission d'états singulets ou la fusion d'état triplet et enfin – ceux dont il sera question dans ce manuscrit – le transfert d'énergie sous forme d'excitation ou par transfert d'électron (Tableau 2). Les espèces résultantes sont généralement plus réactives et peuvent être engagées dans d'autres processus chimiques.

Tableau 2 : Inhibition de l'état excité par interaction avec une autre molécule. *M* représente une molécule, *Q* un inhibiteur. Source : J. Delaire, « *Photophysique et photochimie* » (2016).¹⁵⁷

Processus	Réaction
Inhibition par un atome lourd	$^1M^* + Q \rightarrow ^3M^* + Q$
<i>Association :</i>	
Excimère	$^1M^* + M \rightarrow ^1(M\cdots M)^*$
Exciplexe	$^1M^* + Q \rightarrow ^1(M\cdots Q)^*$
Transfert d'énergie	$^1M^* + Q \rightarrow M + ^1Q^*$ $^3M^* + Q \rightarrow M + ^3Q^*$
<i>Transfert d'électron</i>	
Oxydant pour M	$^1M^* + Q \rightarrow ^2M^{\bullet+} + ^2Q^{\bullet-}$
Réducteur pour M	$^1M^* + Q \rightarrow ^2M^{\bullet-} + ^2Q^{\bullet+}$
Transfert de proton	$^1AH^* + B \rightarrow A^{\bullet-} + BH^+$
Fission et fusion	$^1M^* + M \leftrightarrow ^3M^* + ^3M^*$

1.1.3 Brève introduction à la photocatalyse d'oxydoréduction

Une réaction est dite photocatalytique lorsqu'elle requiert la présence d'un catalyseur et de photons.¹⁵² Sur le Schéma 15, une molécule nommée photocatalyseur (**PC**) absorbe un photon pour donner un état excité nommé **PC*** décrivant indifféremment un état singulet ou triplet. Dans le cas de la photocatalyse d'oxydoréduction, cet état excité (à la fois plus réducteur et plus oxydant que l'état fondamental) subit un transfert d'électron photoinduit en choquant une autre molécule : il est soit oxydé par un substrat, soit réduit par un donneur d'électron sacrificiel **D** (cas représenté ici). La thermodynamique du transfert électronique est régie par l'équation de Rehm-Weller (exemplifié ici dans le cas d'une réduction de PS*) (équation (7)).¹⁵⁸ Le terme E_{00} correspond à l'énergie de l'état excité considéré. Cette équation permet d'évaluer les potentiels de réduction ou d'oxydation de l'état excité.

$$\Delta G^\circ = E^{\text{ox}}(\mathbf{D}) - E^{\text{red}}(\mathbf{PC}) - E_{00} \quad (7)$$

Dans le cas où **PC*** est réduit par **D**, l'espèce résultante $\text{PC}^{\bullet-}$ peut ensuite interagir avec le substrat, par exemple en lui transférant un électron (cas de figure représenté dans le Schéma 15).

Une cascade d'événements chimiques permet de former le produit en régénérant le photocatalyseur dans son état fondamental et dans son état d'oxydation initial.

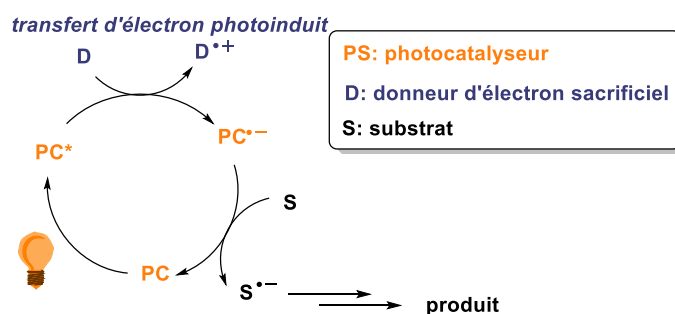


Schéma 15 : Un exemple de cycle photocatalytique avec inhibition réductrice de l'état excité.

NB : l'espèce $PC^{\bullet-}$ peut aussi interagir avec le substrat par réaction chimique impliquant la formation et/ou la rupture de liaisons – par exemple, par coordination du substrat au complexe réduit. Alternativement, un des radicaux issus du transfert électronique photoinduit peut initier des chaînes radicalaires productives : ce type de mécanisme est dit *photoinitié*. Enfin, PC^* peut ne pas subir de transfert d'électron et transférer uniquement son excitation à une autre espèce pour initier une réaction chimique tout en redonnant PC : ce type de réaction est dit *photosensibilisé*.¹⁵²

2.3 Plan de l'exposé

Dans le chapitre II, nous explorerons les perspectives offertes par la photocatalyse comme outil pour activer la liaison N–O dans N_2O , molécule thermodynamiquement instable mais cinétiquement inerte et peu coordinante. Dans un second temps, la méthodologie développée avec N_2O sera étendue à la désoxygénation d'oxydes d'azote organiques comme l'oxyde de pyridine – une réaction intéressante en chimie de synthèse. L'étude du mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de la liaison N–O dans l'oxyde de pyridine sera détaillée dans le chapitre III. Enfin, des résultats préliminaires sur la désoxygénation photocatalytique de la liaison S–O dans les sulfoxydes seront exposés dans le chapitre IV.

Bibliographie

1. Mackenzie, F. *Our Changing Planet: An Introduction to Earth System Science and Global Environmental Change*. (Prentice-Hall, 1998).
2. Canfield, D. E., Glazer, A. N. & Falkowski, P. G. The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle. *Science* **330**, 192–197 (2010).
3. Galloway, J. N. *et al.* The Nitrogen Cascade. *Bioscience* **53**, 341–356 (2003).
4. Tang, X., Hou, Y., Ng, C. Y. & Ruscic, B. Pulsed field-ionization photoelectron-photoion coincidence study of the process $N_2+h\nu\rightarrow N^++N+e^-$: Bond dissociation energies of N_2 and N_2^+ . *J. Chem. Phys.* **123**, (2005).
5. Garcia, A. K., McShea, H., Kolaczowski, B. & Kaçar, B. Reconstructing the evolutionary history of nitrogenases: Evidence for ancestral molybdenum-cofactor utilization. *Geobiology* **18**, 394–411 (2020).
6. Boyd, E. S. & Peters, J. W. New insights into the evolutionary history of biological nitrogen fixation. *Front. Microbiol.* **4**, 1–12 (2013).
7. Rutledge, H. L. & Tezcan, F. A. Electron Transfer in Nitrogenase. *Chem. Rev.* **120**, 5158–5193 (2020).
8. Schumann, U. & Huntrieser, H. The global lightning-induced nitrogen oxides source. *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 3823–3907 (2007).
9. De Vries, W., Leip, A. & Reinds, G. J. *The European Nitrogen Assessment*. (2011).
10. Erisman, J. W. *et al.* The European nitrogen problem in a global perspective. in *The European Nitrogen Assessment* (2011).
11. Ayres, R., Schlesinger, W. & Socolow, R. *Human impacts on the carbon and nitrogen cycles*. (Cambridge (MA): Cambridge University Press, 1994).
12. Crookes, W. Address of the President Before the British Association for the Advancement of Science, Bristol, 1898. *Science* **8**, 561–575 (1898).
13. Haber, F. DE235421. Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen. (1908).
14. Modak, J. M. Haber process for ammonia synthesis. *Resonance* **16**, 1159–1167 (2011).
15. U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2022*. (2022).
16. Capdevila-Cortada, M. Electrifying the Haber–Bosch. *Nat. Catal.* **2**, 1055 (2019).
17. Ostwald, W. US858904A. Process of manufacturing nitric acid. (1902).
18. Sutton, M. A. *et al.* *The European Nitrogen Assessment*. (Cambridge University Press, 2011).
19. Tilman, D., Balzer, C., Hill, J. & Befort, B. L. Global food demand and the sustainable intensification of agriculture. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108**, 20260–20264 (2011).
20. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z. & Winiwarter, W. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nat. Geosci.* **1**, 636–639 (2008).
21. Galloway, J. N. *et al.* Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. *Science* **320**, 889–892 (2008).
22. Kramlich, J. C. & Linak, W. P. Nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems. *Prog. Energy Combust. Sci.* **20**, 149–202 (1994).
23. Wick, K., Heumesser, C. & Schmid, E. Groundwater nitrate contamination: Factors and indicators. *J. Environ. Manage.* **111**, 178–186 (2012).
24. César, A. C. G., Carvalho Jr., J. A. & Nascimento, L. F. C. Association between NO_x exposure and deaths caused by respiratory diseases in a medium-sized Brazilian city. *Brazilian J. Med. Biol. Res.* **48**, 1130–1135 (2015).
25. Butterbach-Bahl, K., Baggs, E. M., Dannenmann, M., Kiese, R. & Zechmeister-Boltenstern, S. Nitrous oxide emissions from soils: How well do we understand the processes and their controls? *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **368**, (2013).
26. Portmann, R. W., Daniel, J. S. & Ravishankara, A. R. Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: Influences of other gases. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **367**, 1256–1264 (2012).

27. Dameris, M. Depletion of the ozone layer in the 21st century. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 489–491 (2010).
28. Tian, H. *et al.* A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks. *Nature* **586**, 248–256 (2020).
29. Groves, M. C. E. & Sasonow, A. Uhde EnviNOx[®] technology for NO_x and N₂O abatement: a contribution to reducing emissions from nitric acid plants. *J. Integr. Environ. Sci.* **7**, 211–222 (2010).
30. International Institute for Applied Systems Analysis. *Non-CO₂ greenhouse gas emissions in the EU-28 from 2005 to 2050*. (2016).
31. Davis, D. D. & Kemp, D. R. Adipic Acid. in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (eds. Kroschwitz, J. I. & Howegrant, M.) vol. 1 466–493 (Wiley, 1991).
32. Mattioda, G. & Christidis, Y. Glyoxylic Acid. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000).
33. Thiemann, M., Scheibler, E. & Wiegand, K. W. Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000).
34. Mattioda, G. & Christidis, Y. Glyoxylic Acid. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000).
35. Sutton, M. A. *et al.* The European Nitrogen Assessment. (2011).
36. Reay, D. S. *et al.* Global agriculture and nitrous oxide emissions. *Nat. Clim. Chang.* (2012).
37. Masson-Delmotte, V. *et al.* IPCC, 2021: Summary for Policymakers. in *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (2021).
38. Hansen, J. & Sato, M. Greenhouse gas growth rates. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **101**, 16109–16114 (2004).
39. Pachauri, R. K. & Meyer, L. A. *IPCC Report: Synthesis Report*. (2014).
40. Crutzen, P. J. Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere. *J. Geophys. Res.* **76**, 7311–7327 (1971).
41. Portmann, R. W., Daniel, J. S. & Ravishankara, A. R. Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: Influences of other gases. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **367**, 1256–1264 (2012).
42. Donovan, R. J., Husain, D. & Kirsce, L. J. Reactions of oxygen atoms, part II. Relative rate data for the quenching of O(2¹D₂) using the OH radical as a spectroscopic marker. *Chem. Phys. Lett.* **6**, 488–490 (1970).
43. Wuebbles, D. J. Nitrous Oxide: No Laughing Matter. *Science* **326**, 55–56 (2009).
44. Schofield, K. An evaluation of kinetic rate data for reactions of neutrals of atmospheric interest. *Planet. Space Sci.* **15**, 643–670 (1966).
45. Pauleta, S. R., Dell'Acqua, S. & Moura, I. Nitrous oxide reductase. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 332–349 (2013).
46. Akbari Shahabi, Z. & Naeimpoor, F. Enhanced heterotrophic denitrification: Effect of dairy industry sludge acclimatization and operating conditions. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **173**, 741–752 (2014).
47. Seitzinger, S. P. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance. *Limnol. Ocean.* **33**, 702–724 (1988).
48. Groffman, P. M. Ecology of nitrification and denitrification in soil evaluated at scales relevant to atmospheric chemistry. in *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases* 201–217 (American Society for Microbiology, 1991).
49. Khalil, K., Mary, B. & Renault, P. Nitrous oxide production by nitrification and denitrification in soil aggregates as affected by O₂ concentration. *Soil Biol. Biochem.* **36**, 687–699 (2004).
50. Liang, D. & Robertson, G. P. Nitrification is a minor source of nitrous oxide (N₂O) in an agricultural landscape and declines with increasing management intensity. *Glob. Chang. Biol.* **27**, 5599–5613 (2021).
51. Grahmann, K., Verhulst, N., Buerkert, A., Ortiz-Monasterio, I. & Govaerts, B. Nitrogen use efficiency and optimization of nitrogen fertilization in conservation agriculture. *CAB Rev. Perspect. Agric. Vet. Sci. Nutr. Nat. Resour.* **8**, 1–19 (2013).
52. WO 01/58570. Catalyst for decomposing N₂O, its use and method for the production thereof. (2001).
53. US5478549A. Production of nitric oxide. (1994).
54. WO/2004/052512. Method for the high-temperature catalytic decomposition of N₂O into N₂ and O₂. (2003).

55. ADEME. Des solutions pour maîtriser vos émissions de N₂O - <https://expertises.ademe.fr/professionnels/entreprises/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/protoxyde-dazote-n2o/solutions-maitriser-emissions-n2o> - Consulté le 19 Septembre 2022. (2006).
56. Conseil National de l'Industrie. Feuille de route de décarbonation de la Filière Chimie. (2021).
57. CITEPA. *Rapport SECTEN*. (2020).
58. Aitkenhead, A. R., Smith, G. & Rowbotham, D. J. *Textbook of Anaesthesia*. (Elsevier Health Sciences, 2007).
59. Zuck, D., Ellis, P. & Dronsfield, A. Nitrous oxide: are you having a laugh? . *Educ. Chem.* **49**, 26–29 (2012).
60. Zakirov, V. & Sweeting, M. Nitrous Oxide as Rocket Propellant. *Acta Astronaut.* **48**, 353–352 (2001).
61. Laing, M. Some thoughts on the structure and behaviour of N₂O, laughing gas. *S. Afr. J. Sci.* **99**, 109–114 (2003).
62. Jevtovic-Todorovic, V. *et al.* Nitrous oxide (laughing gas) is an NMDA antagonist, neuroprotectant and neurotoxin. *Nat. Med.* **4**, 460–463 (1998).
63. Trogler, W. C. Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide*. *Coordination Chemistry Reviews* vol. 187 (1999).
64. Okabe, H. *Photochemistry of Small Molecules*. (Wiley, 1978).
65. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2004).
66. Tolman, W. B. Binding and activation of N₂O at transition-metal centers: Recent mechanistic insights. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 1018-1024 (2010).
67. Armor, J. N. & Taube, H. Evidence of a binuclear nitrous oxide complex of ruthenium. *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* 287–288 (1971).
68. Pamplin, C. B., Ma, E. S. F., Safari, N., Rettig, S. J. & James, B. R. The Nitrous Oxide Complex, RuCl₂(η¹-N₂O)(P-N)(PPh₃) (P-N = [o-(N,N-Dimethylamino)phenyl]diphenylphosphine); Low Temperature Conversion of N₂O to N₂ and O₂. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8596–8597 (2001).
69. Piro, N. A., Lichterman, M. F., Harman, W. H. & Chang, C. J. A structurally characterized nitrous oxide complex of vanadium. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2108–2111 (2011).
70. Gyton, M. R., Leforestier, B. & Chaplin, A. B. Nitrous Oxide Rhodium (I) Pincer Complexes of Nitrous Oxide *Angewandte*. 15295–15298 (2019).
71. Zhuravlev, V. & Malinowski, P. J. A Stable Crystalline Copper(I)-N₂O Complex Stabilized as the Salt of a Weakly Coordinating Anion. *Angew. Chemie* **130**, 11871–11874 (2018).
72. Mokhtarzadeh, C. C., Chan, C., Moore, C. E., Rheingold, A. L. & Figueroa, J. S. Side-On Coordination of Nitrous Oxide to a Mononuclear Cobalt Center. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 15003–15007 (2019).
73. Puerta Lombardi, B. M. *et al.* Side-on Coordination in Isostructural Nitrous Oxide and Carbon Dioxide Complexes of Nickel. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **60**, 7077–7081 (2021).
74. Pomowski, A., Zumft, W. G., Kroneck, P. M. H. & Einsle, O. N₂O binding at a [4Cu:2S] copper-sulphur cluster in nitrous oxide reductase. *Nature* **477**, 234–237 (2011).
75. Gorelsky, S. I., Ghosh, S. & Solomon, E. I. Mechanism of N₂O reduction by the μ⁴-S tetranuclear Cu₂Z cluster of nitrous oxide reductase. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 278–290 (2006).
76. Ghosh, S. *et al.* Spectroscopic, Computational, and Kinetic Studies of the μ⁴-Sulfide-Bridged Tetranuclear Cu₂Z Cluster in N₂O Reductase: pH Effect on the Edge Ligand and Its Contribution to Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3955–3965 (2007).
77. Khan, S., Michel, R., Koley, D., Roesky, H. W. & Stalke, D. Reactivity Studies of a Disilene with N₂O and Elemental Sulfur. *Inorg. Chem.* **50**, 10878–10883 (2011).
78. Yao, S., Xiong, Y. & Driess, M. From NHC→germylenes to stable NHC→germanone complexes. *Chem. Commun.* 6466–6468 (2009).
79. Bottomley, F., Lin, I. J. B. & Mukaida, M. Reactions of dinitrogen oxide (nitrous oxide) with dicyclopentadienyltitanium complexes including a reaction in which carbon monoxide is oxidized. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5238–5242 (1980).

80. Bottomley, F., Chen, J., MacIntosh, S. M. & Thompson, R. C. Organometallic oxides: preparation and properties of the tetrahedral (Td) chromium cubane $[(\eta\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Cr}(\mu^3\text{-O})_4]$ and comparison with the D₂ $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\mu^3\text{-O})_4]$ and D_{2d} $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cr}(\mu^3\text{-O})_4]$. *Organometallics* **10**, 906–912 (1991).
81. Antonelli, D. M., Schaefer, W. P., Parkin, G. & Bercaw, J. E. Synthesis and characterization of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TaCl}(\text{THF})$, a useful synthetic precursor for the preparation of oxo, imido and methylenide derivatives of permethyltantalocene. *J. Organomet. Chem.* **462**, 213–220 (1993).
82. McNeill, K. & Bergman, R. G. Rapid Reduction of Nitric Oxide to Dinitrogen by Zirconium(II): Kinetic Studies on a Reaction Controlled by Gas–Liquid Transport. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8260–8269 (1999).
83. Palluccio, T. D. *et al.* Thermodynamic and Kinetic Study of Cleavage of the N–O Bond of N–Oxides by a Vanadium(III) Complex: Enhanced Oxygen Atom Transfer Reaction Rates for Adducts of Nitrous Oxide and Mesityl Nitrile Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11357–11372 (2013).
84. Severin, K. Synthetic chemistry with nitrous oxide. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 6375–6386 (2015).
85. Bleeke, J. R. & Behm, R. Synthesis, Structure, and Reactivity of Iridacyclohexadienone and Iridaphenol Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 8503–8511 (1997).
86. Hartmann, N. J., Wu, G. & Hayton, T. W. Synthesis and reactivity of a nickel(ii) thioperoxide complex: Demonstration of sulfide-mediated N₂O reduction. *Chem. Sci.* **9**, 6580–6588 (2018).
87. Kaplan, A. W. & Bergman, R. G. Nitrous Oxide Mediated Oxygen Atom Insertion into a Ruthenium–Hydride Bond. Synthesis and Reactivity of the Monomeric Hydroxoruthenium Complex (DMPE)₂Ru(H)(OH). *Organometallics* **16**, 1106–1108 (1997).
88. Matsunaga, P. T., Hillhouse, G. L. & Rheingold, A. L. Oxygen-atom transfer from nitrous oxide to a nickel metallacycle. Synthesis, structure, and reactions of [cyclic] (2,2'-bipyridine)Ni(OCH₂CH₂CH₂CH₂). *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2075–2077 (1993).
89. Kaplan, A. W. & Bergman, R. G. Nitrous Oxide Mediated Synthesis of Monomeric Hydroxoruthenium Complexes. Reactivity of (DMPE)₂Ru(H)(OH) and the Synthesis of a Silica-Bound Ruthenium Complex. *Organometallics* **17**, 5072–5085 (1998).
90. Lee, J.-H., Pink, M., Tomaszewski, J., Fan, H. & Caulton, K. G. Facile Hydrogenation of N₂O by an Operationally Unsaturated Osmium Polyhydride. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8706–8707 (2007).
91. Doyle, L. E., Piers, W. E. & Borau-Garcia, J. Ligand Cooperation in the Formal Hydrogenation of N₂O Using a PC_{sp}²P Iridium Pincer Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2187–2190 (2015).
92. Demir, S., Montalvo, E., Ziller, J. W., Meyer, G. & Evans, W. J. Facile Insertion of N₂O into Metal–Carbon Bonds of Metallocene Allyl Complexes to Form (RN₂O)– Ligands. *Organometallics* **29**, 6608–6611 (2010).
93. Labahn, T., Mandel, A. & Magull, J. Zur Insertion in die Lanthanoid–Kohlenstoffbindung Synthese und Struktur von [CpSm(C₆H₅CH₂NNO)]₂ und [K(18-Krone-6)CpYb(NCS)₂]_∞. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **625**, 1273–1277 (1999).
94. Koga, G. & Anselme, J.-P. The formation of azides by the reaction of amine anions with nitrous oxide. *Chem. Commun.* 446–447 (1968).
95. Vaughan, G. A., Sofield, C. D., Hillhouse, G. L. & Rheingold, A. L. Oxygen-atom transfer from nitrous oxide. Identification of intermediates in the oxidation of diphenylacetylene at Group 4 metal centers and the structural characterization of $(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}\{\text{N}(\text{O})\text{NCP}(\text{Ph})\text{CPh}\}.1/2\text{C}_7\text{H}_8$. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5491–5493 (1989).
96. Vaughan, G. A., Hillhouse, G. L. & Rheingold, A. L. Syntheses, structures, and reactivities of unusual four-membered metallacycles formed in insertion reactions of N:N:O, N:N:NR, and N:N:CR₂ with $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7994–8001 (1990).
97. Whited, M. T. & Grubbs, R. H. A Catalytic Cycle for Oxidation of tert-Butyl Methyl Ether by a Double C–H Activation–Group Transfer Process. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16476–16477 (2008).
98. Harrold, N. D., Waterman, R., Hillhouse, G. L. & Cundari, T. R. Group-Transfer Reactions of Nickel–Carbene and –Nitrene Complexes with Organoazides and Nitrous Oxide that Form New C=N, C=O, and N=N Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12872–12873 (2009).
99. Tskhovrebov, A. G., Vuichoud, B., Solari, E., Scopelliti, R. & Severin, K. Adducts of nitrous oxide and N-heterocyclic carbenes: Syntheses, structures, and reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9486–9492 (2013).

100. Otten, E., Neu, R. C. & Stephan, D. W. Complexation of Nitrous Oxide by Frustrated Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9918–9919 (2009).
101. Tskhovrebov, A. G., Solari, E., Wodrich, M. D., Scopelliti, R. & Severin, K. Covalent Capture of Nitrous Oxide by N-Heterocyclic Carbenes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 232–234 (2012).
102. Panov, G. I., Kharitonov, A. S. & Sohlev, V. I. Oxidative hydroxylation using dinitrogen monoxide: a possible route for organic synthesis over zeolites. *Appl. Catal. A Gen.* **98**, 1–20 (1993).
103. Tanaka, H. *et al.* Nitrous Oxide Oxidation Catalyzed by Ruthenium Porphyrin Complex. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1905–1914 (2004).
104. Kiefer, G., Jeanbourquin, L. & Severin, K. Oxidative Coupling Reactions of Grignard Reagents with Nitrous Oxide. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 6302–6305 (2013).
105. Ben-Daniel, R. & Neumann, R. Activation of Nitrous Oxide and Selective Oxidation of Alcohols and Alkylarenes Catalyzed by the [PV₂Mo₁₀O₄₀]⁵⁻ Polyoxometalate Ion. *Angew. Chemie Int. Ed.* **42**, 92–95 (2003).
106. Ettetgui, J. & Neumann, R. Phenanthroline Decorated by a Crown Ether as a Module for Metallorganic–Polyoxometalate Hybrid Catalysts: The Wacker Type Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide as Terminal Oxidant. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4–5 (2009).
107. Le Vaillant, F. *et al.* Catalytic synthesis of phenols with nitrous oxide. *Nature* **604**, 677–683 (2022).
108. Ni, S., Vaillant, F. Le, Mateos-Calbet, A., Martin, R. & Cornella, J. Ni-Catalyzed Oxygen Transfer from N₂O onto sp³-Hybridized Carbons. *J. Am. Chem. Soc.* (2022).
109. Yamada, T., Hashimoto, K., Kitaichi, Y., Suzuki, K. & Ikeno, T. Nitrous Oxide Oxidation of Olefins Catalyzed by Ruthenium Porphyrin Complexes. *Chem. Lett.* **30**, 268–269 (2001).
110. Hashimoto, K., Kitaichi, Y., Tanaka, H., Ikeno, T. & Yamada, T. Nitrous Oxide Oxidation of Secondary and Benzylic Alcohols Using Ruthenium Complex Catalyst. *Chem. Lett.* **30**, 922–923 (2001).
111. Hashimoto, K., Tanaka, H., Ikeno, T. & Yamada, T. Selective Nitrous Oxide Oxidation for C-H Oxidation and Aromatization of 9,10-Dihydroanthracene Derivatives. *Chem. Lett.* **31**, 582–583 (2002).
112. Iwamoto, M., Hirata, J., Matsukami, K. & Kagawa, S. Catalytic oxidation by oxide radical ions. 1. One-step hydroxylation of benzene to phenol over Group 5 and 6 oxides supported on silica gel. *J. Phys. Chem.* **87**, 903–905 (1983).
113. Parmon, V. N., Panov, G. I., Uriarte, A. & Noskov, A. S. Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: Application and production. *Catal. Today* **100**, 115–131 (2005).
114. Banks, R. G. S., Henderson, R. J. & Pratt, J. M. Reactions of nitrous oxide with some transition-metal complexes. *Chem. Commun.* 387–388 (1967).
115. Banks, R. G. S., Henderson, R. J. & Pratt, J. M. Reactions of gases in solution. Part III. Some reactions of nitrous oxide with transition-metal complexes. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* 2886–2889 (1968).
116. Zeng, R., Feller, M., Ben-David, Y. & Milstein, D. Hydrogenation and Hydrosilylation of Nitrous Oxide Homogeneously Catalyzed by a Metal Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 5720–5723 (2017).
117. Jurt, P. *et al.* Reduction of Nitrogen Oxides by Hydrogen with Rhodium(I)–Platinum(II) Olefin Complexes as Catalysts. *Angew. Chemie Int. Ed.* **60**, 25372–25380 (2021).
118. Pu, L. S., Yamamoto, A. & Ikeda, S. Catalytic reduction of nitrous oxide with nitrogentris(triphenylphosphine)cobalt hydride. *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* 189b – 190 (1969).
119. Pang, Y., Leutzsch, M., Nöthling, N. & Cornella, J. Catalytic Activation of N₂O at a Low-Valent Bismuth Redox Platform. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 19473–19479 (2020).
120. Anthore-Dalio, L., Nicolas, E. & Cantat, T. Catalytic Metal-Free Deoxygenation of Nitrous Oxide with Disilanes. *ACS Catal.* **9**, 11563–11567 (2019).
121. Yamamoto, A., Kitazume, S., Pu, L. S. & Ikeda, S. Synthesis and properties of hydridodinitrogentris(triphenylphosphine)cobalt(I) and the related phosphine-cobalt complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 371–380 (1971).
122. Zeng, R. *et al.* CO Oxidation by N₂O Homogeneously Catalyzed by Ruthenium Hydride Pincer Complexes Indicating a New Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 7061–7064 (2018).
123. Chen, H., Kuranari, S., Matsuoka, M., Zhang, J. & Anpo, M. Synthesis of the Ag⁺-Bipyridine Complexes Anchored within MCM-41 and their Photocatalytic Reactivity for N₂O Reduction with CO. *Catal. Letters* **126**, 218 (2008).

124. Collman, J. P., Marrocco, M., Elliott, C. M. & L'Her, M. Electrocatalysis of nitrous oxide reduction: Comparison of several porphyrins and binary “face-to-face” porphyrins. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **124**, 113–131 (1981).
125. Kuwabata, S., Uezumi, S., Tanaka, K. & Tanaka, T. Assimilatory and dissimilatory reduction of nitrate and nitrite with a tris(tetrabutylammonium) nonakis(benzenethiolato)octasulfidohexaferredimolybdate(3-) modified glassy-carbon electrode in water. *Inorg. Chem.* **25**, 3018–3022 (1986).
126. Taniguchi, I., Shimpuku, T., Yamashita, K. & Ohtaki, H. Electrocatalytic reduction of nitrous oxide to dinitrogen at a mercury electrode using niii complexes of macrocyclic polyamines. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 915–917 (1990).
127. Immoos, C. E. *et al.* Electrocatalytic Reductions of Nitrite, Nitric Oxide, and Nitrous Oxide by Thermophilic Cytochrome P450 CYP119 in Film-Modified Electrodes and an Analytical Comparison of Its Catalytic Activities with Myoglobin. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4934–4942 (2004).
128. Deeba, R., Molton, F., Chardon-Noblat, S. & Costentin, C. Effective Homogeneous Catalysis of Electrochemical Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen at Rhenium Carbonyl Catalysts. *ACS Catal.* **11**, 6099–6103 (2021).
129. Deeba, R., Chardon-Noblat, S. & Costentin, C. Homogeneous molecular catalysis of the electrochemical reduction of N₂O to N₂: Redox: vs. chemical catalysis. *Chem. Sci.* **12**, 12726–12732 (2021).
130. Reissert, A. Über die Einführung der Benzoylgruppe in tertiäre cyclische Basen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **38**, 3415–3435 (1905).
131. Kubota, T. & Miyazaki, H. The Effect of Substituents Polarographic Reduction on the Half-Wave Potential of the of Pyridine Derivatives). *Bull. Chem. Soc.* **534**, (1966).
132. Kubota, T., Nishikida, K., Miyazaki, H., Iwatani, K. & Oishi, Y. Electron Spin Resonance and Polarographic Studies of the AnionRadicals of Heterocyclic Amine N-Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5080–5090 (1968).
133. Brimblecombe, P. BIOGEOCHEMICAL CYCLES | Sulfur Cycle. in *Encyclopedia of Atmospheric Sciences (Second Edition)* (eds. North, G. R., Pyle, J. & Zhang, F.) 187–193 (Academic Press, 2015).
134. Warwent, B. deB. *Bond Dissociation Energies of Simple Molecules*. (National Bureau of Standards, 1970).
135. Jenks, W. S., Matsunaga, N. & Gordon, M. Effects of Conjugation and Aromaticity on the Sulfoxide Bond. *J. Org. Chem.* **61**, 1275–1283 (1996).
136. Li, S. & Bai, D. Application of Chiral Sulfoxides in Asymmetric Synthesis. *Prog. Chem.* **13**, 351–359 (2001).
137. Luo, Y. R. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. (CRC Press, 2003).
138. Becker, S., Braatz, C., Lindner, J. & Tiemann, E. Investigation of the predissociation of SO₂: state selective detection of the SO and O fragments. *Chem. Phys.* **196**, 275–291 (1995).
139. Dibeler, V. H. N₂O Bond Dissociation Energy by Photon Impact. *J. Chem. Phys.* **47**, 2191–2192 (1967).
140. Mackle, H. The thermochemistry of sulphur-containing molecules and radicals—II: The dissociation energies of bonds involving sulphur: the heats of formation of sulphur-containing radicals. *Tetrahedron* **19**, 1159–1170 (1963).
141. Chen, J. G. *et al.* Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations. *Science* **360**, (2018).
142. Ciamician, G. The Photochemistry of the Future. *Science* **36**, 385–394 (1912).
143. United Nations Development Program. World Energy Assessment Report: Energy and the Challenge of Sustainability. (2003).
144. Lewis, N. S. & Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 15729–15735 (2006).
145. Nozik, A. J. & Miller, J. Introduction to Solar Photon Conversion. *Chem. Rev.* **110**, 6443–6445 (2010).
146. Moreau, W. M. *Semiconductor Lithography, Principles, Practices, and Materials*. (Plenum Press, 1988).
147. Dong, H. *et al.* An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Res.* **79**, 128–146 (2015).
148. Pfoertner, K.-H. & Oppenländer, T. Photochemistry. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012).

149. Twilton, J. *et al.* The merger of transition metal and photocatalysis. *Nat. Rev. Chem.* (2017).
150. Creutz, S. E., Lotito, K. J., Fu, G. C. & Peters, J. C. Photoinduced Ullmann C–N Coupling: Demonstrating the Viability of a Radical Pathway. *Science* **338**, 647–651 (2012).
151. Marzo, L., Pagire, S. K., Reiser, O. & König, B. Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis? *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 10034–10072 (2018).
152. Balzani, V., Ceroni, P. & Juris, A. *Photochemistry and Photophysics; Concepts, Research, Applications.* (Wiley, 2014).
153. Ghosh, I. & König, B. Farbselektive Photokatalyse: kontrollierte Bindungsaktivierung durch Redoxpotentialregulation über die Anregungslichtfarbe. *Angew. Chemie* **128**, 7806–7810 (2016).
154. Anastas, P. & Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 301–312 (2010).
155. Yoon, T. P., Ischay, M. A. & Du, J. Visible light photocatalysis as a greener approach to photochemical synthesis. *Nat. Chem.* **2**, 527–532 (2010).
156. Buglioni, L., Raymenants, F., Slattery, A., Zondag, S. D. A. & Noël, T. Technological Innovations in Photochemistry for Organic Synthesis: Flow Chemistry, High-Throughput Experimentation, Scale-up, and Photoelectrochemistry. *Chem. Rev.* **122**, 2752–2906 (2022).
157. Delaire, J., Piard, J., Méallet-Renault, R. & Clavier, G. *Photophysique et photochimie: Des fondements aux applications.* (EDP Sciences, 2016).
158. Knibbe, H., Rehm, D. & Weller, A. Intermediates and Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron Transfer. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **72**, 257–263 (1968).
159. Vogel, G. & Angermann, H. *Atlas de la Biologie.* (Hachette, 1994).

Chapitre II
Désoxygénation photocatalytique du
protoxyde d'azote (N₂O) et d'oxydes d'azote
organiques

Table des matières

1	Désoxygénation photocatalytique du protoxyde d'azote N₂O	58
1.1	Choix de [Re(bpy)(CO) ₃ Cl] pour l'étude	58
1.2	Premiers résultats en désoxygénation photocatalytique de N ₂ O	61
1.3	Optimisation : influence des substituants sur le ligand bipyridine	62
1.4	Optimisation : influence des additifs	66
1.5	Conclusion intermédiaire sur la réduction photocatalytique de N ₂ O	68
2	Désoxygénation photocatalytique des oxydes de pyridine	69
2.1	Intérêt de la désoxygénation des oxydes de pyridine	69
2.2	Bref état de l'art sur la désoxygénation des oxydes de pyridine	70
2.3	Premiers résultats en désoxygénation photocatalytique des oxydes de pyridine avec Re-1 et ses dérivés	73
2.4	Bilan des avantages et inconvénients du système de désoxygénation des oxydes de pyridine	79
3	Optimisation du système photocatalytique pour la désoxygénation d'oxydes d'azote organiques	80
3.1	Ajout d'ions chlorures	81
3.2	Influence du donneur d'électron sacrificiel	82
3.3	Influence de l'eau	85
3.4	Optimisation des conditions d'irradiation	87
3.5	Vers un système plus vert	87
3.6	Application à la désoxygénation d'un ensemble d'oxydes d'azote organiques	89
4	Conclusion	93

1 Désoxygénation photocatalytique du protoxyde d'azote N₂O

1.1 Choix de [Re(bpy)(CO)₃Cl] pour l'étude

1.1.1 N₂O est isoélectronique de CO₂

À notre connaissance, aucun système homogène de désoxygénation photocatalytique de N₂O n'existait au commencement de ce projet de thèse. Afin de bénéficier d'un point d'ancrage pour le projet, nous avons choisi de tirer avantage du caractère isoélectronique de N₂O avec CO₂, une molécule dont les réactions de désoxygénation photocatalytique ont été largement étudiées. Le caractère isoélectronique de ces deux molécules, constatée en 1919 par Langmuir et mise en lumière par Bent en 1966, leur confère en effet des propriétés physico-chimiques et une réactivité similaires dans certains cas (Figure 12).¹⁻³

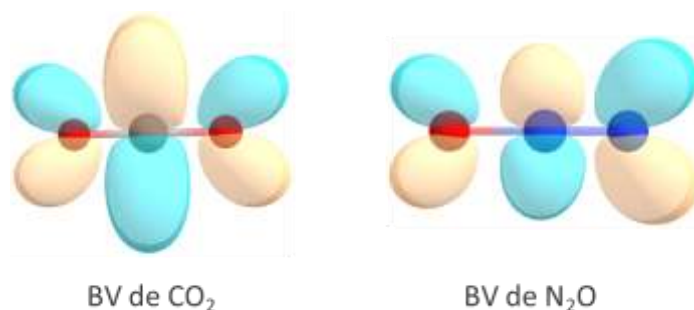
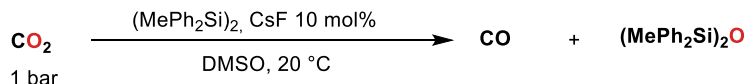


Figure 12 : Plus basses orbitales moléculaires vacantes de CO₂ (à gauche) et de N₂O (à droite).

Ainsi, la méthode de désoxygénation de CO₂ par des disilanes catalysée par l'ion fluorure développée par Skrydstrup a pu être adaptée efficacement à la désoxygénation de N₂O dans notre laboratoire par Cantat et Anthore-Dalion (Schéma 16).^{4,5} En chimie inorganique, des structures présentant des modes de coordination similaires de N₂O et de CO₂ existent : par exemple, des complexes de nickel (0) comportant un ligand N₂O ou un ligand CO₂ coordonnés η^2 ont pu être synthétisés et caractérisés (Schéma 17).⁶ De même, la coordination η^2 de CO₂ et N₂O à des complexes de chrome carbonyle ou tungstène carbonyle permet d'activer ces deux molécules pour leur

photodésoxygénation (non catalytique) donnant CO et N₂ respectivement sous irradiation UV à 312 nm.⁷

Lindhardt, Skrydstrup 2014



Cantat, Anthore-Dalio, 2019

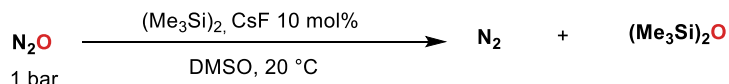


Schéma 16 : Désoxygénation de CO₂ (haut) et de N₂O (bas) par des disilanes catalysée par l'ion fluorure.^{4,5}

Tuonoen, Roesler 2021

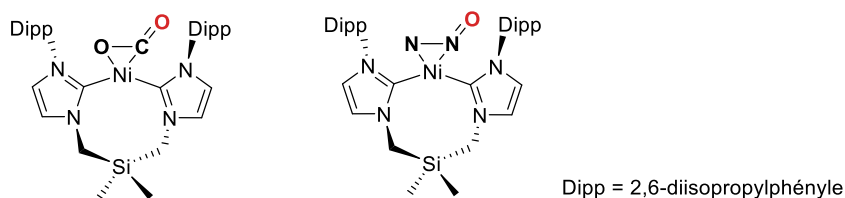


Schéma 17 : Mode de coordination η^2 de CO₂ (gauche) et de N₂O (droite) sur des complexes de nickel (0).⁶

1.1.2 Bref état de l'art sur la désoxygénation de CO₂ en photocatalyse homogène

Les préoccupations liées au rôle du CO₂ dans le réchauffement climatique dans les années 1980 ont stimulé les recherches sur les voies de transformation et de valorisation de ce gaz à effet de serre, en particulier sur les méthodes douces de désoxygénation. Parmi les produits issus de la réduction à deux électrons du CO₂, le monoxyde de carbone CO a été une cible de choix car il constitue une brique d'intérêt pour la synthèse des acides carboxyliques, aldéhydes, alcools ou encore des hydrocarbures.⁸⁻¹¹ De nombreuses voies de désoxygénation photocatalytique en système homogène de CO₂ en CO ont ainsi été développées au cours des dernières décennies.¹²⁻¹⁴ Elles reposent le plus souvent sur l'imbrication de deux cycles catalytiques : le premier est un cycle de photosensibilisation qui permet formellement de convertir des photons en électrons issus d'un donneur sacrificiel. Ces électrons sont ensuite fournis à un électrocatalyseur qui réduit CO₂ (Schéma 18). Les photosensibilisateurs classiquement utilisés peuvent être des complexes de métaux de transition comme [Ru(bpy)₃]²⁺, des complexes d'iridium cyclométallés, des molécules organiques

comme le *p*-terphényl ou la phénazine.^{13,15} Une multitude de complexes métalliques sont efficaces comme électrocatalyseurs dans ce type de réaction, comme les dérivés de [Mn(bpy)(CO)₃Br] ou de [Re(bpy)(CO)₃Cl], les cyclames de nickel (II), les porphyrines de fer ou de cobalt, les complexes d'iridium (III), les composés du ruthénium (II) à ligand bipyridine ou enfin certains complexes de rhodium, d'osmium, de molybdène, de tungstène ou de cuivre.¹³⁻¹⁵

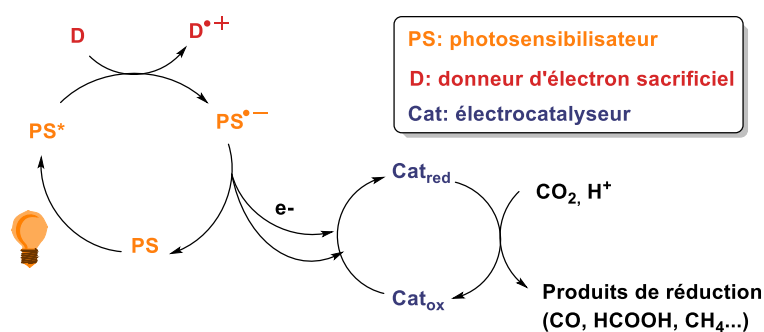


Schéma 18 : Principe général de la réduction photocatalysée du CO₂, d'après Ishitani et Ishida.¹³

Certains électrocatalyseurs de réduction du CO₂ peuvent être photosensibilisés puis interagir avec un donneur sacrificiel d'électron : ils peuvent ainsi fonctionner en photocatalyse sans nécessiter de photosensibilisateur supplémentaire. C'est par exemple le cas de certaines porphyrines de fer ou de cobalt ou du complexe [Re(bpy)(CO)₃Cl], nommé ici **Re-1**, sur lequel nous avons concentré notre étude (Schéma 19).¹⁶⁻¹⁸ Ce complexe dont les propriétés photophysiques ont été rapportées pour la première fois par Wrighton en 1974, présente également une activité pour la photocatalyse et pour l'électrocatalyse de réduction du CO₂, reportée en 1983 par le groupe de Jean-Marie Lehn.^{18,19} La réaction procède en conditions douces, à 20 °C sous 1 bar de CO₂. Les électrons et les protons nécessaires à la réaction proviennent du donneur sacrificiel, la triéthanolamine (TEOA = N(CH₂CH₂OH)₃) dans ce premier exemple publié. La source lumineuse est une lampe halogène de rétroprojecteur (250 W) irradiant dans le visible ; les longueurs d'onde inférieures à 400 nm sont filtrées. Le TON de la réaction est de 16.²⁰

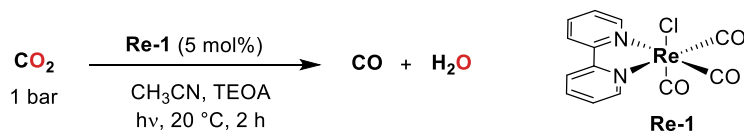


Schéma 19 : Désoxygénation photocatalytique de CO₂ par **Re-1**.¹⁸

1.2 Premiers résultats en désoxygénation photocatalytique de N₂O

1.2.1 Premiers résultats en tube RMN

Le complexe **Re-1** a été utilisé comme premier candidat pour photocatalyser la désoxygénation de N₂O en N₂, avec une charge catalytique de 5 mol% dans l'acétonitrile deutéré sous 1 bar de N₂O en présence de TEOA, le donneur sacrificiel utilisé par le groupe de Lehn pour désoxygéner CO₂. L'analyse en GC de la phase gazeuse après 2 h d'irradiation avec des LED blanches à 20 °C montre la présence de 66% de N₂ (Tableau 3, entrée 1). La conversion de N₂O n'est pas observée en l'absence de **Re-1**, ce qui permet d'exclure une photolyse directe de N₂O sous irradiation (Tableau 3, entrée 2). Les autres expériences de contrôle confirment que N₂ n'est pas formé en l'absence de lumière, de N₂O ou de TEOA (Tableau 3, entrées 3 à 5). La présence de 9% de N₂ dans la phase gazeuse après 2 h d'irradiation sous 1 bar d'argon au lieu de N₂O est due à une petite quantité d'air fatalement présente dans le volume mort de la seringue d'analyse au moment de l'injection en GC (Tableau 3, entrée 4). La présence de H₂ comme seul produit de la réaction est attribuée à la décomposition de la TEOA en présence de catalyseur sous irradiation. La détection de traces de H₂ à la fin de la réaction (1,5% de la phase gazeuse, Tableau 3, entrée 1) a donc été attribuée à une réaction compétitive du catalyseur avec les protons de la TEOA.

Tableau 3: Désoxygénation de N₂O photocatalysée par **Re-1** – conditions : **Re-1** (5 μmol ; 5 mol%), N₂O (1 bar ; 100 μmol), TEOA (570 μmol ; 5,7 équiv.), CD₃CN (0,5 mL), LED blanc froid, 2 h, 20 °C.

$\text{N}_2\text{O} \xrightarrow[\text{CD}_3\text{CN, TEOA, hv, 20 }^\circ\text{C, 2 h}]{\text{Re-1 (5 mol\%)}} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$				
Entrée	Variation par rapport au standard	H ₂ (%)	N ₂ (%)	N ₂ O (%)
1	Aucune	1,5	66	32
2	Sans Re-1	0	2	98
3	Sans lumière	0	4	96
4	Argon au lieu de N ₂ O	91	9	0
5	Sans TEOA	0	8	92
6	TEA au lieu de TEOA	0,2	36	63
7	DIPEA au lieu de TEOA	0	76	24

Influence du donneur d'électron sacrificiel. Les amines utilisées comme donneur sacrificiel fournissent au cycle catalytique des électrons mais aussi des protons qui peuvent être réduits en H₂. En remplaçant la TEOA par d'autres amines (Schéma 20), la génération de H₂ dans l'échantillon a pu être diminuée à 0,2% avec la TEA et supprimée en utilisant la DIPEA (Tableau 3, entrées 6 et 7). Comme la génération de H₂ est due aux protons situés en α de l'atome d'azote sur l'amine tertiaire, il est raisonnable de justifier l'inhibition de la génération de H₂ par une moindre disponibilité d'atomes d'hydrogène en α de l'azote sur la DIPEA par rapport à la TEOA ou la TEA.

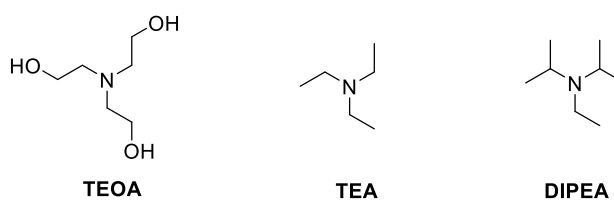


Schéma 20 : Amines aliphatiques utilisées comme donneurs sacrificiels d'électrons et de protons.

1.3 Optimisation : influence des substituants sur le ligand bipyridine

1.3.1 Structure et propriétés des dérivés étudiés

Une collection de dérivés de **Re-1** a été synthétisée afin d'étudier l'influence des substituants sur le ligand bipyridine sur l'activité en désoxygénation de N₂O (Schéma 21). Leurs propriétés photophysiques et électrochimiques sont reportées dans le Tableau 4.

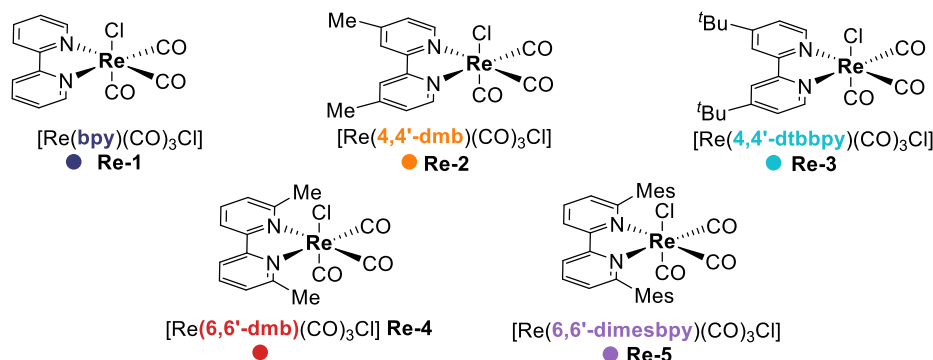


Schéma 21 : Structures des catalyseurs utilisés.

Tableau 4 : Propriétés photophysiques et électrochimiques dans l'acétonitrile des complexes utilisés. Références : [a] mesuré ; [b]²¹. E^{red_n} : potentiel de la n^{ème} demi-vague de réduction.

Complexe	λ_{abs} (ϵ_{450}) (nm, M ⁻¹ .cm ⁻¹)	E ^{red₁} (V/ECS)	E ^{red₂} (V/ECS)
Re-1	370 (3015) ^[a]	-1,34 ^[b]	-1,73 ^[a]
Re-2	364 (2730) ^[a]	-1,43 ^[b]	-1,77 ^[a]
Re-3	364 (2700) ^[a]	-1,45 ^[b]	-1,83 ^[a]
Re-4	355 (2340) ^[a]	-1,43 ^[a]	-1,68 ^[a]
Re-5	370 (2100) ^[a]	-1,38 ^[a]	-1,93 ^[a]

1.3.2 Résultats sur la désoxygénation de N₂O

Le suivi en GC de la désoxygénation de N₂O sur 1,2 mmol avec le catalyseur **Re-1** montre que le rendement en N₂ n'évolue plus après 22 h d'irradiation, ce qui indique que le catalyseur s'est probablement dégradé. Par rapport à **Re-1**, les complexes **Re-2** et **Re-3** avec une bipyridine substituée en position *ortho* par rapport aux azotes par des groupements méthyles et *tert*-butyles respectivement permettent de désoxygéner N₂O avec des meilleurs rendements : 70% pour **Re-2** et 86% pour **Re-3** (Tableau 5, entrées 2-3). Ces deux catalyseurs sont plus actifs que **Re-1** comme en témoignent leurs TOF₀ plus élevés : 3,7 h⁻¹ et 4,3 h⁻¹ pour **Re-2** et **Re-3** contre 1,9 h⁻¹ pour **Re-1** (Tableau 5, entrées 2-3). A l'inverse, **Re-4** et **Re-5**, qui possèdent des substituants en position *ortho*

par rapport aux azotes sont moins efficaces que **Re-2** et **Re-3** pour désoxygéner N₂O : les rendements en N₂ atteignent 55% et 61% pour **Re-4** et **Re-5** respectivement (Tableau 5, entrées 4-5). Leurs activités initiales de 2,7 h⁻¹ et 1,1 h⁻¹ sont plus faibles que celles de **Re-2** et **Re-3** (Tableau 5, entrées 4-5).

Tableau 5 : Performances obtenues avec les différents catalyseurs synthétisés. Influence de la structure du ligand bipyridine – conditions : catalyseur (60 μmol ; 5 mol%), N₂O (1 bar ; 1,2 mmol), DIPEA (6,9 mmol ; 5,7 équiv.), MeCN (6 mL), LED blanc froid, 20 °C.

		$\text{N}_2\text{O} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, TEOA, hv, 20 }^\circ\text{C}]{\text{cat. (5 mol\%)}} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
		1 bar		
Entrée	Catalyseur	TOF ₀ (h ⁻¹)	%N ₂ (TON)	Temps (h)
1	Re-1	1,9	50 (10)	22
2	Re-2	3,7	70 (14)	50
3	Re-3	4,3	86 (17)	115
4	Re-4	2,7	55 (11)	100
5	Re-5	1,1	61 (12)	150

L'évolution du rendement en N₂ au cours du temps sur une période de 60 h montre que **Re-1** est désactivé après 22 h, ce qui explique les rendements faibles obtenus avec ce catalyseur (Figure 12). Les catalyseurs **Re-2** et **Re-3** dont les ligands bipyridines sont substitués en *para* des azotes présentent une stabilité accrue et une meilleure activité catalytique. Les catalyseurs **Re-4** et **Re-5** sont également plus stables que **Re-1**, mais leurs activités sont plus faibles : il leur faut 100 h (**Re-4**) et 150 h (**Re-5**) pour atteindre le rendement maximal en N₂ (Tableau 5, entrées 4-5). L'augmentation de stabilité du système induite par l'encombrement stérique sur le ligand bipyridine a été étudié en réduction électrocatalytique de CO₂ par le groupe de Kubiak et avait alors été rationalisé par l'inhibition d'un phénomène de dimérisation de l'espèce réduite formée après la réduction à un électron du complexe de rhénium.²¹

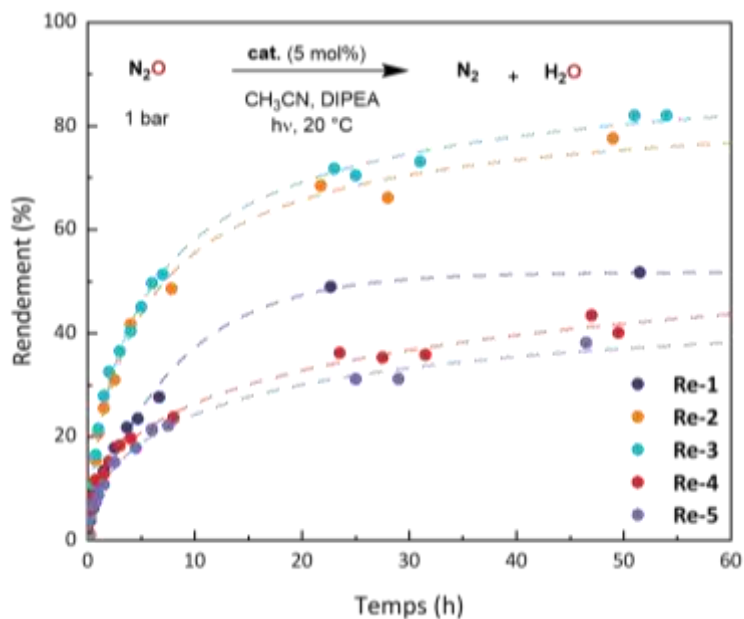


Figure 13: Suivi du rendement en N_2 au cours de la désoxygénation photocatalytique de N_2O avec différents catalyseurs – conditions : N_2O (1,0 bar ; 1,2 mmol), catalyseur (60 μ mol ; 5 mol%), DIPEA (6,9 mmol ; 5,7 équiv.), CH_3CN (6 mL), LED blanc froid, 20 °C.

La faible activité observée avec les catalyseurs **Re-4** peut être expliquée simplement par l'absorbance plus faible de ce complexe dans la gamme d'émission de la source. En outre, l'irradiation prolongée de **Re-5** dans l'acétonitrile conduit progressivement à sa conversion en **Re-6**, en présence ou en l'absence de N_2O (Schéma 22). Ce complexe a été caractérisé sans ambiguïté par diffraction des rayons X (DRX). Comme le complexe **Re-6** n'absorbe pas dans le visible, cette voie de dégradation de **Re-5** peut également être responsable des faibles performances de ce catalyseur.

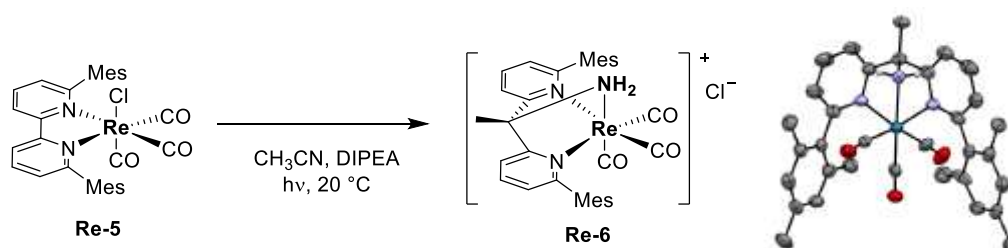


Schéma 22 : Gauche : dégradation de **Re-5** dans l'acétonitrile sous irradiation avec des LED blanches en présence de DIPEA à 20 °C ; droite : structure moléculaire obtenue par DRX du complexe **Re-6Cl**, les atomes d'hydrogène et le contre-anion chlorure étant omis pour plus de clarté (sauf les atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote apical).

Les paramètres électroniques du ligand influencent l'activité initiale du système : la meilleure fréquence de renouvellement initiale (TOF_0) est celle de **Re-3** qui a le potentiel de réduction le plus négatif (-1,45 V/ECS) tandis que les deux moins bons TOF_0 sont ceux de **Re-1**

(1,9 h⁻¹) et **Re-5** (1,1 h⁻¹), qui ont des potentiels de réduction plus élevés (-1,34 V/ECS et -1,38 V/ECS respectivement). L'activité initiale des complexes semble liée au potentiel de réduction à un électron E_1^{red} du catalyseur, d'autant plus négatif que le ligand bipyridine est enrichi en électrons (Tableau 4). Dans le cas de la réduction photocatalytique de CO₂ avec **Re-1** et **Re-2**, l'étape cinétiquement déterminante de coordination de CO₂ sur le centre métallique du complexe de rhénium monoréduit est accélérée avec un ligand bipyridine riche en électrons.^{22,23} Il est envisageable que lors de la photocatalyse de réduction de N₂O une étape de coordination soit également impliquée dans le mécanisme et qu'elle soit également influencée par les paramètres électroniques du ligand. Il est possible qu'un tel événement soit cinétiquement déterminant, surtout avec un ligand peu coordonnant comme N₂O. Notons par ailleurs que la formation d'un adduit entre N₂O et une forme réduite de **Re-1** est postulée pour la réduction électrocatalytique de N₂O.²⁴ Ces hypothèses mériteraient une étude mécanistique pour être validées.

1.4 Optimisation : influence des additifs

1.4.1 Addition d'une source d'ions chlorures

L'addition de NEt₄Cl (1 équivalent par rapport à N₂O) lors de la désoxygénation de N₂O avec **Re-3** permet d'augmenter l'activité catalytique du système : le TOF₀ qui valait 4,3 h⁻¹ sans NEt₄Cl vaut ici 7,0 h⁻¹ (Figure 14). Cet effet induit une amélioration des performances du système puisque le rendement maximal en N₂ est de 91% après 49 h (au lieu de 86% en 115 h sans NEt₄Cl). Nous postulons que la présence d'un excès d'ions chlorures en solution permet de régénérer l'espèce **Re-3** en fin de cycle catalytique au détriment d'une autre espèce moins active. Malheureusement, les intermédiaires impliqués dans la catalyse de réduction de N₂O ne sont pas connus à ce jour.

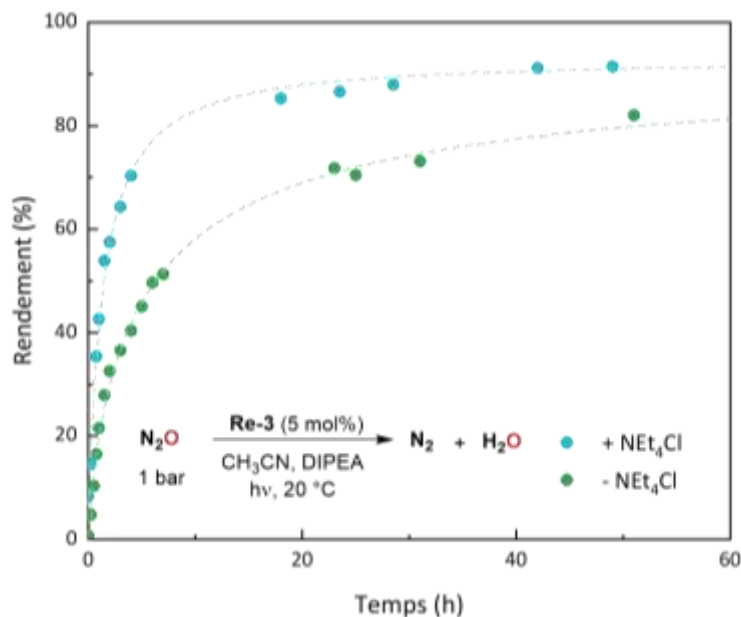


Figure 14 : Effet de NEt_4Cl sur la conversion de N_2O – conditions : N_2O (1,0 bar ; 1,2 mmol), **Re-3** (60 μ mol ; 5 mol%), DIPEA (6,9 mmol ; 5,7 équiv.), NEt_4Cl (1,2 mmol, 1 équiv.), CH_3CN (6 mL), LED blanc froid, 20 °C.

1.4.2 Influence de l'eau sur la désoxygénation photocatalytique de N_2O

Avec le catalyseur **Re-1**, l'ajout d'eau à une concentration de 3 M dans le milieu réactionnel lors de la désoxygénation photocatalytique de N_2O permet d'augmenter l'activité catalytique : le TOF_0 qui valait 1,9 h^{-1} en l'absence d'eau vaut alors 3,6 h^{-1} (Figure 15). Ce doublement du TOF_0 ne s'accompagne remarquablement pas de production de H_2 , confirmant par ailleurs l'excellente sélectivité de ce système pour la réduction catalytique de N_2O par rapport à celle des protons. Ce résultat est d'autant plus appréciable que l'eau est généralement évitée photocatalyse avec des amines aliphatiques comme donneur d'électron sacrificiel car leur protonation diminue leur pouvoir réducteur.¹³

L'influence bénéfique de l'eau sur la catalyse fait écho aux résultats obtenus par Cyrille Costentin en électrocatalyse de réduction de N_2O avec **Re-1**, qui montrent que (i) les constantes de vitesse apparentes augmentent avec la concentration en eau engagée ; (ii) un intermédiaire dianionique-clé du mécanisme, $[Re(bpy)(CO)_3(N_2O)]^{2-}$, est stabilisé par deux molécules d'eau.²⁴ Il est toutefois trop tôt à ce stade pour rationaliser les effets observés en photocatalyse par une transposition triviale des résultats mécanistiques de l'électrochimie. Nous postulons que la présence d'eau dans le milieu est susceptible de faciliter un éventuel transfert de proton qui serait impliqué dans le mécanisme.

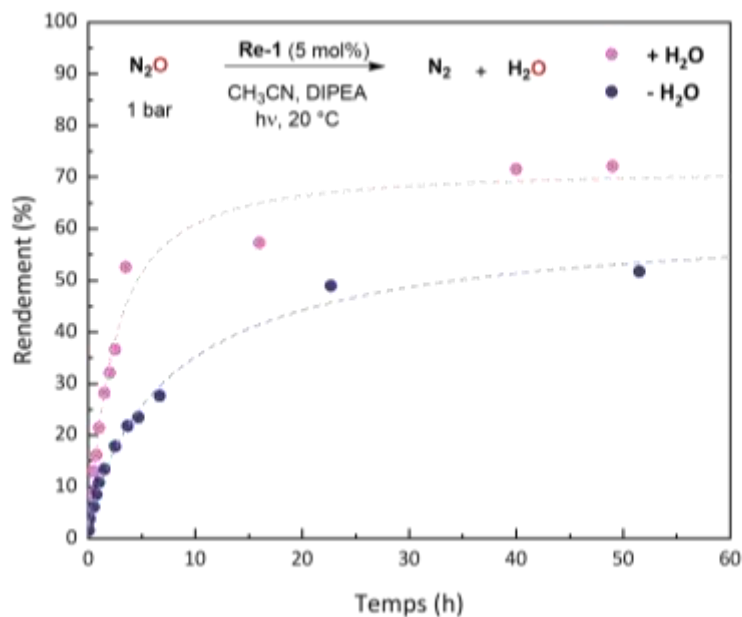


Figure 15 : Effet de l'eau sur la conversion de N_2O – conditions : **Re-1** ($60 \mu\text{mol}$; 5 mol%), N_2O (1 bar ; 1,2 mmol), DIPEA ($6,9 \text{ mmol}$; 5,7 équiv.), CH_3CN (6 mL), $20 \text{ }^\circ\text{C}$, le cas échéant : H_2O (3 M).

1.5 Conclusion intermédiaire sur la réduction photocatalytique de N_2O

Le complexe **Re-1**, connu comme catalyseur de réduction de CO_2 , a pu être utilisé ici pour photocatalyser la désoxygénation de N_2O sous 1 bar à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. L'étude de l'influence des variations introduites sur le ligand bipyridine a montré : (i) un effet bénéfique de la congestion stérique, qui augmente la stabilité du système catalytique, (ii) une accélération de la vitesse initiale de catalyse avec des substituants électrodonneurs. Le catalyseur **Re-3** dont le ligand bipyridine est substitué en position *para* des atomes d'azote par des groupements *tert*-butyles est le catalyseur le plus performant, avec 86% de rendement après 115 h d'irradiation. L'addition d'ions chlorures ou d'eau permet d'augmenter la vitesse de la réaction. Le meilleur résultat a été obtenu avec **Re-3** en présence d'un équivalent de NEt_4Cl par rapport à N_2O . Des études mécanistiques seraient nécessaires pour mieux comprendre les effets observés.



Schéma 23 : Système le plus performant pour la désoxygénation photocatalytique de N₂O.

Un sous-résultat intrigant a été obtenu lors de l'irradiation dans l'acétonitrile en présence de DIPEA du complexe **Re-5** dont le ligand bipyridine est substitué en ortho des atomes d'azote par des groupements mésityles. Dans le complexe **Re-6** obtenu, le ligand 6,6'-dimesitylbipyridine a subi une désaromatisation par insertion d'une molécule d'acétonitrile entre les deux entités pyridiniques et le groupement nitrile a été réduit en amine. Ce complexe **Re-6** est probablement formé à partir d'un complexe solvate [Re(6,6'-dimesbpy)(CO)₃(MeCN)]⁺. Le mécanisme d'insertion de l'acétonitrile dans la 6,6'-dimesitylbipyridine mériterait de plus amples investigations.

Les résultats obtenus en désoxygénation de N₂O nous ont poussés à étendre le système à la désoxygénation d'autres liaisons N–O. À cet effet, nous avons cherché à développer une méthode de désoxygénation photocatalytique des oxydes de pyridine. Ces composés sont de meilleurs ligands que N₂O, mais de moins bons oxydants thermodynamiques : le potentiel thermodynamique du couple oxyde de pyridine/pyridine vaut –0,80 V/ECS, ce qui est bien plus faible que celui de N₂O/ N₂ (+1,53 V/ECS).^{25,26} Cette caractéristique représente un défi supplémentaire.

2 Désoxygénation photocatalytique des oxydes de pyridine

2.1 Intérêt de la désoxygénation des oxydes de pyridine

Les pyridines substituées sont des motifs d'intérêt en chimie que l'on retrouve dans nombre de produits naturels ou de produits pharmaceutiques (Figure 16).^{27–30} Les oxydes de pyridine sont des intermédiaires courants pour la fonctionnalisation des pyridines et plus généralement des hétérocycles azotés, car la présence du groupement N–O permet d'activer la liaison C–H en *ortho* de l'azote pour sa fonctionnalisation.³¹ Dans le cas où la voie de fonctionnalisation n'est pas

désoxygénante et si le composé visé est de type pyridinique, il peut être judicieux de disposer d'outils de désoxygénation. Une variété de méthodes thermiques, thermocatalytiques, électrochimiques, photochimiques ou photocatalytiques ont été développées à cet effet.

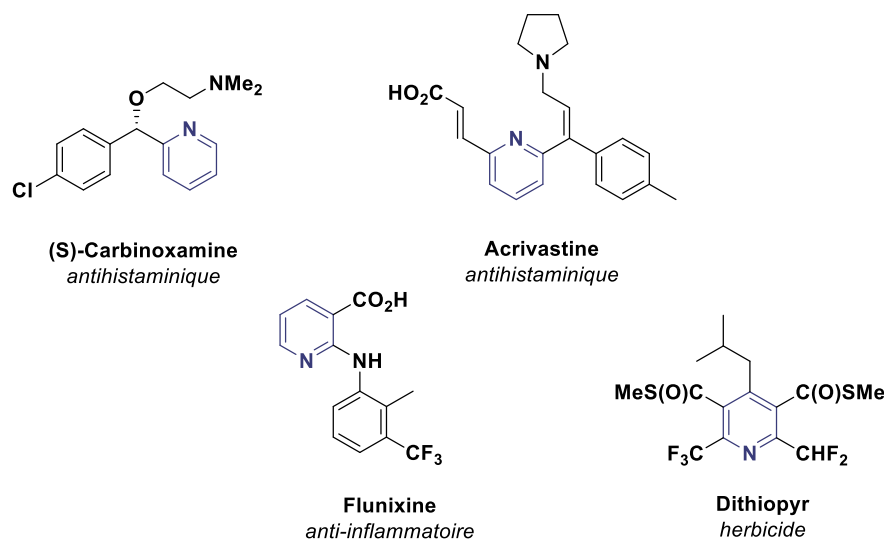


Figure 16 : Composés d'intérêt en pharmacologie ou en agrochimie comportant un motif pyridinique fonctionnalisé en ortho.

2.2 Bref état de l'art sur la désoxygénation des oxydes de pyridine

2.2.1 Méthodes non photochimiques

Les méthodes classiques de désoxygénation des oxydes de pyridine requièrent pour la plupart des conditions dures de température (et parfois de pression dans le cas de l'hydrogénation) ainsi que des composés oxophiles qui génèrent des co-produits oxygénés sans intérêt. Elles peuvent être classées en plusieurs catégories (Schéma 24) :

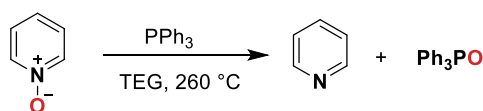
- (i) les méthodes engageant des réactifs oxophiles comme le phosphore trivalent ou les composés diborés ;³²⁻³⁵
- (ii) les méthodes utilisant un excès de métaux de transition bas-valents comme le zinc, le fer, l'aluminium ou l'indium ;³⁶⁻³⁹
- (iii) les méthodes combinant un catalyseur de métal de transition et un réactif oxophile : le phosphore trivalent a ainsi été associé à un complexe d'oxorhénium (V),⁴⁰ le palladium catalyse le transfert d'oxygène sur les amines tertiaires,⁴¹ les couples molybdène/pinacol,

palladium/silane ou or/silanes sont également efficaces pour désoxygéner les oxydes de pyridine ;⁴²⁻⁴⁴ des complexes de rhenium (V) à ligand oxazoline ou thiazoline et des porphyrines de rhénium (VII) catalysent également le transfert d'oxygène de l'oxyde de pyridine à des phosphines ;^{45,46}

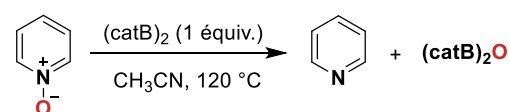
- (iv) les méthodes d'hydrogénation catalysée par les métaux de transition comme le palladium ou le molybdène.^{47,48}
- (v) Des méthodes électrochimiques ont également été développées dans la fin des années 1980 et connaissent un regain d'intérêt très récent.⁴⁹⁻⁵¹ En particulier, l'électroréduction avec deux électrodes en carbone développée par Malkov en 2020 permet de désoxygéner les oxydes de pyridine à température ambiante.⁵¹

(i) Avec des réactifs oxophiles

Olszewski, 1959

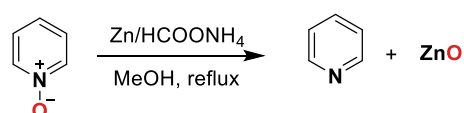


Kokatla, 2011



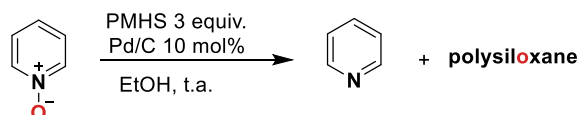
(ii) Avec un excès de métaux de transition bas-valents

Balicki, 2003



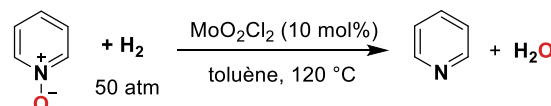
(iii) Avec un catalyseur de métal de transition et un réactif oxophile

Chandrasekhar, 2002



(iv) Hydrogénation catalysée avec un métal de transition

Reis, 2009



(v) Electroréduction

Malkov, 2020

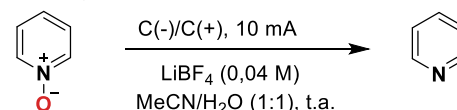


Schéma 24 : Voies non photocatalytiques de désoxygénation des oxydes de pyridine.^{32,44,48,51-53}

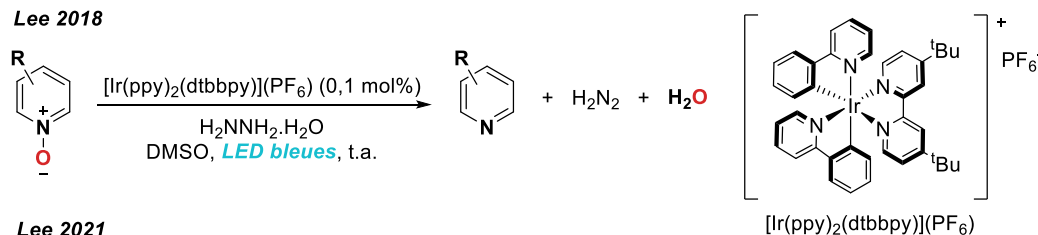
2.2.2 Méthodes photochimiques et photocatalytiques

La photoactivité des oxydes d'azote aromatiques a inspiré des procédures de désoxygénation sous irradiation UV dans les années 1960.⁵⁴ Ces méthodes peuvent cependant manquer de sélectivité puisque nombre de fonctions chimiques absorbent dans le domaine UV et sont susceptibles d'être affectées par ce rayonnement. La popularisation de la photocatalyse depuis une quinzaine d'années a conduit à l'avènement de nouvelles voies de désoxygénation des oxydes d'hétérocycles azotés.⁵⁴ Les premières méthodes photocatalytiques de désoxygénation des oxydes de pyridine, développées

par le groupe de Lee, fonctionnent avec le photocatalyseur d'iridium (III) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$ (Schéma 25).^{55,56} Dans une première procédure, l'hydrazine utilisée en grand excès (30 équivalents) comme donneur sacrificiel d'électrons et de protons est convertie en diimide au cours de la réaction. Dans une publication plus récente, le remplacement de l'hydrazine par 1,5 équivalent d'un dérivé d'ester de Hantzsch permet d'élargir la gamme des substrats réductibles aux oxydes de quinoxaline ou de phthalazine tout en diminuant le temps de réaction. En marge de ces méthodes, citons l'aptitude de certains polyoxosilicungstates à photocatalyser la désoxygénation des oxydes de pyridine, avec l'éthanol comme donneur sacrificiel d'électrons et de protons.^{57,58}

Avec un catalyseur d'iridium (III)

Lee 2018



Lee 2021

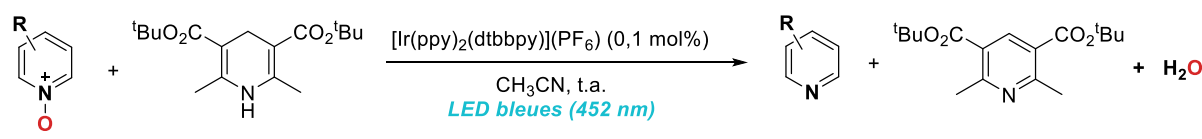
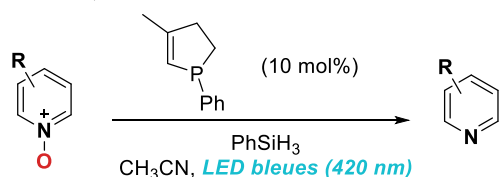


Schéma 25 : Voies photocatalytiques de désoxygénation des oxydes de pyridine avec $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$.

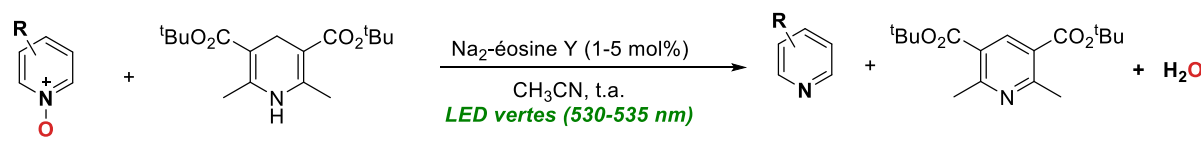
D'autres méthodes n'utilisant pas de métaux ont été développées (Schéma 26) : le groupe de Lee a ainsi substitué le photocatalyseur d'iridium (III) au profit d'un colorant organique, l'éosine Y, pour réduire les oxydes de pyridine sous irradiation en lumière verte, en présence du même réactif sacrificiel – un dérivé d'ester de Hantzsch.⁵⁹ L'ester de Hantzsch a été étudié en parallèle par le groupe de Wangelin pour sa capacité à former des complexes à transfert de charge avec les oxydes de pyridine ; l'irradiation de tels complexes conduit à la désoxygénation de l'oxyde de pyridine en l'absence de catalyseur.⁶⁰ Enfin, une stratégie développée par Lakhdar et Grimaud en 2021 repose sur le cyclage rédox du 3-méthyl-1-phénylphospholane pour catalyser le transfert d'oxygène de l'oxyde de pyridine au phénylsilane sous irradiation en lumière bleue.⁶¹ Les mécanismes de ces différentes méthodes seront décrits au chapitre III.

Sans métaux

Grimaud, Lakhdar 2021



Lee 2021



Wangelin 2020

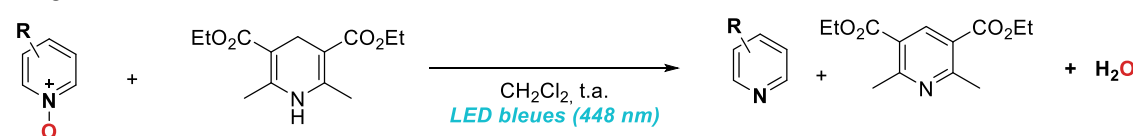


Schéma 26 : Voies de désoxygénation des oxydes de pyridine sous irradiation visible sans catalyseur métallique.⁵⁹⁻⁶¹

2.3 Premiers résultats en désoxygénation photocatalytique des oxydes de pyridine avec Re-1 et ses dérivés

2.3.1 Efficacités comparées des dérivés de [Re(bpy)(CO)₃Cl]

La méthode de rupture de la liaison N–O développée sur l'exemple de N₂O a été appliquée à l'oxyde de pyridine (**1a**). L'application des conditions développées en partie 1 avec N₂O a permis de désoxygéner l'oxyde de pyridine (**1a**) avec de très bons rendements : 82% avec le catalyseur **Re-3** (Tableau 6, entrée 1) après 34 h d'irradiation. Les expériences de contrôle montrent que toutes les espèces (photons, photocatalyseur, DIPEA) sont nécessaires pour désoxygéner le composé **1a** (voir partie expérimentale). Les autres complexes utilisés pour désoxygéner N₂O ont permis de désoxygéner l'oxyde **1a** avec de très bons rendements (85-99%) en des temps toutefois plus longs qu'avec **Re-3** (44-87 h) (Tableau 6, entrées 2-5).

Tableau 6: Désoxygénation de **1a** avec les dérivés de **Re-1** – conditions : **1a** (100 μmol), catalyseur (5 μmol ; 5 mol%), DIPEA (570 μmol ; 5,7 équiv.), CD_3CN (0,5 mL), 20 °C. Les rendements sont déterminés par analyse RMN¹H du brut réactionnel.

$\text{1a} \xrightarrow[\text{LED blanc froid, 20 }^\circ\text{C}]{\text{cat. (5 mol\%)} \text{ CD}_3\text{CN, DIPEA}}$ $\text{2a} + \text{H}_2\text{O}$

Entrée	Catalyseur	TOF ₀ (h ⁻¹)	Rendement (%)	Temps (h)
1	Re-3	16	82	34
2	Re-1	5,5	85	87
3	Re-2	11	99	63
4	Re-4	7,5	96	55
5	Re-5	2,6	87	44

Un suivi cinétique de la conversion de l'oxyde **1a** avec les différents photocatalyseurs a été effectué (Figure 17).

Activité initiale. Comme observé avec N_2O , les catalyseurs **Re-2** et **Re-3** dont les ligands bipyridines sont substitués en position *para* des azotes par des groupements méthyles et *tert*-butyles respectivement sont les plus actifs pour réduire le composé **1a** (TOF₀ de 11 et 16 h⁻¹ respectivement) (Tableau 6, entrées 1 et 3). Par rapport aux complexes **Re-2** et **Re-3**, les catalyseurs **Re-4** et **Re-5** dont les ligands bipyridines sont *ortho*-substitués par des méthyles et des mésityles respectivement présentent une moins bonne activité initiale (7,5 et 2,6 h⁻¹ respectivement) (Tableau 6, entrées 1, 3-5). Il est possible que l'activité initiale faible de **Re-4** et **Re-5** par rapport à **Re-2** et **Re-3** soit due à la congestion stérique trop importante qui ralentit une éventuelle coordination du substrat au centre métallique.

Évolution de l'activité sur les temps plus longs. De manière intéressante, les rendements continuent d'augmenter jusqu'à conversion complète, ce qui n'était pas le cas lors de la désoxygénation de N_2O . Il est possible que le caractère oxydant de N_2O induise des sous-réactions désactivantes. De plus, la vitesse de réaction avec l'oxyde de pyridine (**1a**), complètement solubilisé dans le milieu réactionnel, est moins limitée par le transport de masse qu'avec le substrat gazeux N_2O . Cet effet est particulièrement notable dans le cas de **Re-4** dont le ligand bipyridine est substitué en position *ortho* des azotes avec des groupements méthyles : alors que seulement 55% de N_2 avaient

pu être obtenus en 100 h en réduction de N₂O, ici la conversion est complète en 55 h (Tableau 6, entrée 4).

L'examen des profils cinétiques montre que, contrairement aux profils de conversion de N₂O, la désoxygénation ici ne semble pas atteindre de palier mais continue de progresser régulièrement au fur et à mesure de la production de pyridine. Cet effet est particulièrement prononcé avec les catalyseurs **Re-4** et **Re-5** dont les ligands bipyridines sont *ortho*-substitués. Leurs activités catalytiques initiales qui étaient faibles (TOF₀ = 7,5 et 2,6 h⁻¹ respectivement, Tableau 6, entrées 4 et 5) sont peu modifiées après 2 h d'irradiation, alors que les vitesses de conversion pour les autres catalyseurs diminuent doucement (Figure 17). De ce fait, les catalyseurs **Re-4** et **Re-5** atteignent une conversion complète avant **Re-1** et **Re-2** (Tableau 6, entrées 2-4). Comme avec N₂O, le catalyseur **Re-3** est le plus efficace pour désoxygéner l'oxyde **1a** : la conversion est complète après 34 h contre 44-87 h pour les autres catalyseurs, avec un très bon rendement de 82% (Tableau 6). C'est donc **Re-3** qui a été sélectionné pour la suite de l'optimisation (partie 3).

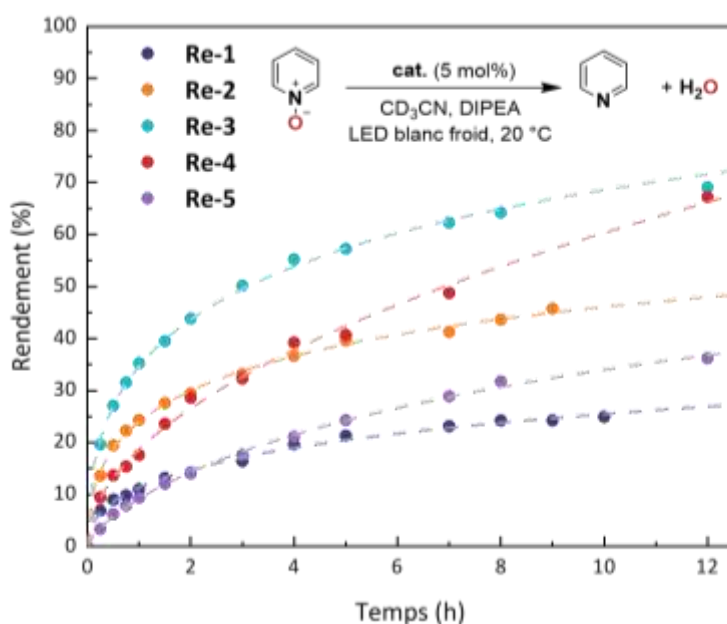


Figure 17: Suivi du rendement en pyridine au cours de la désoxygénation photocatalytique de **1a** avec différents catalyseurs – conditions : **1a** (100 μ mol), **Re-3** (5 μ mol ; 5 mol%), DIPEA (570 μ mol ; 5,7 équiv.), CD₃CN (0,5 mL), 20 °C. Les rendements sont déterminés par analyse RMN¹H du brut réactionnel.

Pour étudier l'effet de l'irradiation, une séquence de périodes d'irradiation entrecoupées de périodes dans le noir a été appliquée (Figure 18). Le substrat est converti en pyridine seulement lorsque le milieu réactionnel est irradié ; lorsque l'irradiation s'arrête, la réaction n'évolue plus. Ce résultat ne signifie toutefois pas que des chaînes radicalaires ne sont pas impliquées dans le

mécanisme, puisque la durée de celles-ci peut être très courte (typiquement, quelques millisecondes) – beaucoup plus courte que l'échelle de temps de l'analyse RMN ^1H (de l'ordre de quelques minutes).⁶² Le mécanisme de la réaction sera étudié au chapitre suivant.

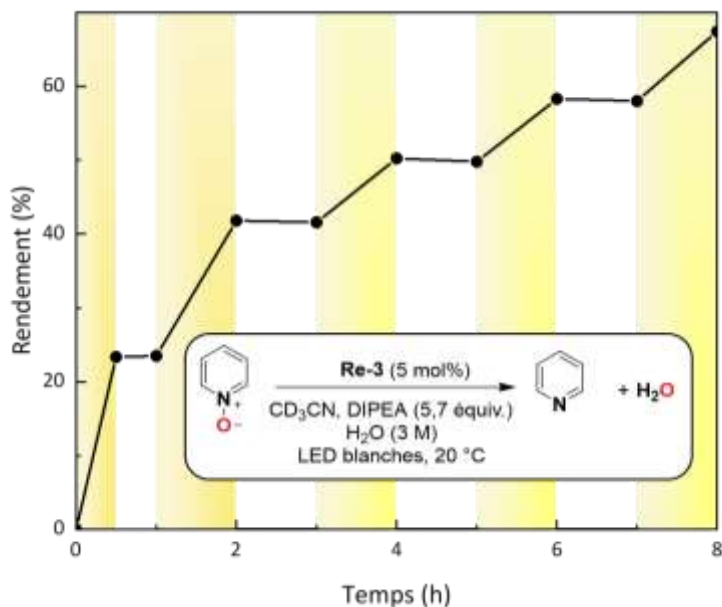


Figure 18 : Etude de l'effet de l'irradiation sur la conversion de **1a** – conditions : oxyde de pyridine (100 μmol), **Re-3** (5 μmol ; 5 mol%), DIPEA (570 μmol ; 5,7 équiv.), CD_3CN (0,5 mL), 20 °C. Jaune : LED blanc froid, blanc : le tube est conservé dans le noir. Les rendements sont déterminés par analyse RMN ^1H du brut réactionnel.

2.3.2 Influence des paramètres électroniques du substrat

Plusieurs oxydes de pyridine substitués en position *para* ont été désoxygénés efficacement avec des rendements allant de 77 à 99% en utilisant le photocatalyseur **Re-3** (Figure 19). La vitesse initiale de désoxygénation est affectée par les paramètres électroniques du substituant : les rendements après 30 minutes d'irradiation évoluent avec le caractère électroattracteur du substituant, défini par sa constante de Hammett σ_{H} (Figure 19). En effet, après 30 minutes, la réduction des composés **1b-d** portant des groupements électrodonneurs Me_2N , MeO , Me (σ_{H} valant respectivement 0,83 ; 0,27 et 0,17) est relativement faible : les rendements sont compris entre 3 et 25%. À l'inverse, les dérivés neutres ou pauvres en électrons **1a**, **1e** et **1f**, avec des groupements $-\text{H}$, chloro et cyano en *para* (σ_{H} valant respectivement 0 ; 0,23 et 0,66) donnent 26, 30 et 40% de conversion respectivement après 30 minutes. Cet ordre de réactivité est classique pour le transfert d'oxygène des oxydes de pyridine et a été observé notamment avec des complexes d'oxazoline de rhénium (V) ou avec des catécholates de molybdène.^{45,63} Cet effet est également reflété dans le temps

nécessaire pour obtenir une conversion complète : les oxydes électroniquement riches **1b**, **1c** et **1d** nécessitent des temps d'irradiation plus longs (entre 14 et 126 h) que les dérivés **1e** et **1f** aux des substituants électroattracteurs (8 h et 0,5 h pour les dérivés chloré et cyané respectivement). Le temps de réaction anormalement long de 34 h pour le composé **1a** n'est pas expliqué pour le moment.

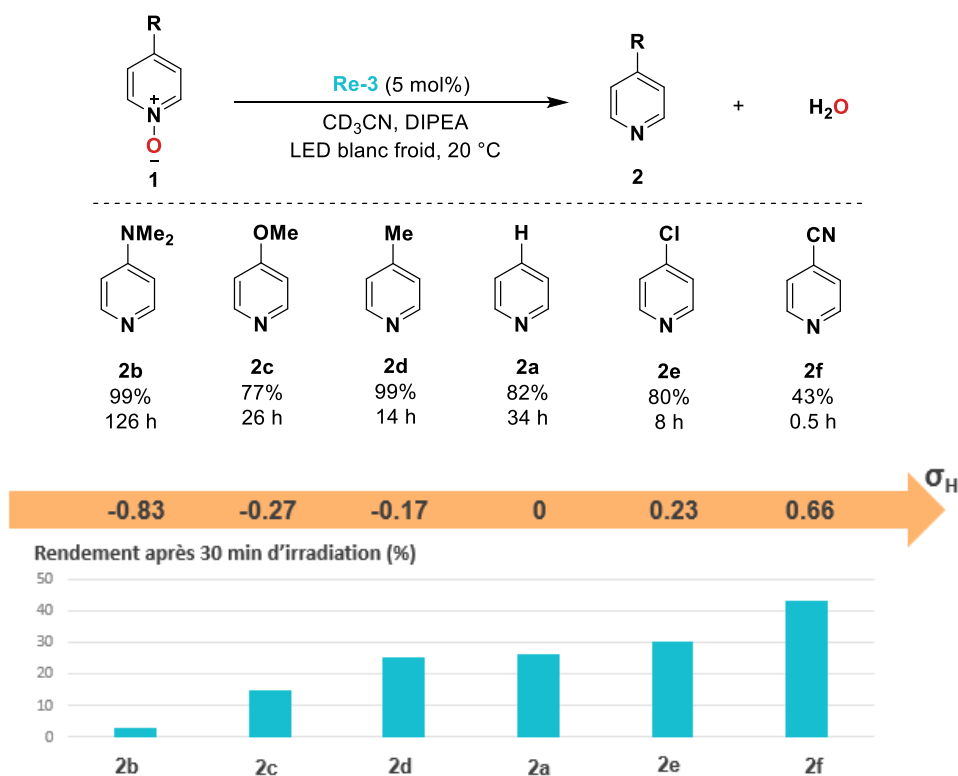


Figure 19 : Désoxygénation d'un ensemble d'oxydes de pyridine substitués en para (rendement, temps d'irradiation jusqu'au rendement maximal). Paramètre de Hammett correspondant au substituant étudié. Conditions : oxyde de pyridine (100 μmol), **Re-3** (5 μmol ; 5 mol%), DIPEA (570 μmol ; 5,7 equiv.), CD₃CN (0,5 mL), 20 °C. Les rendements sont déterminés par analyse RMN¹H du brut réactionnel.

La conversion du dérivé nitrile **1f** est extrêmement rapide, maximale (43%) après 30 minutes d'irradiation seulement. La poursuite de l'irradiation conduit à la décyanation de la cyanopyridine (**2f**) en pyridine (**2a**) avec 100% de conversion en 8 h (Figure 20). Ce type de réactivité a été rapporté par le groupe d'Ishitani : l'irradiation de [Re(bpy)(CO)₃(**2f**)]⁺ dans un mélange de DMF et TEOA donne le complexe cyanure [Re(bpy)(CO)₃CN] en libérant la pyridine (**1a**) dans le milieu.⁶⁴ Nous pouvons raisonnablement envisager que dans nos conditions, la conversion de **2f** en **2a** se produit *via* le même intermédiaire [Re(bpy)(CO)₃(**2f**)]⁺.

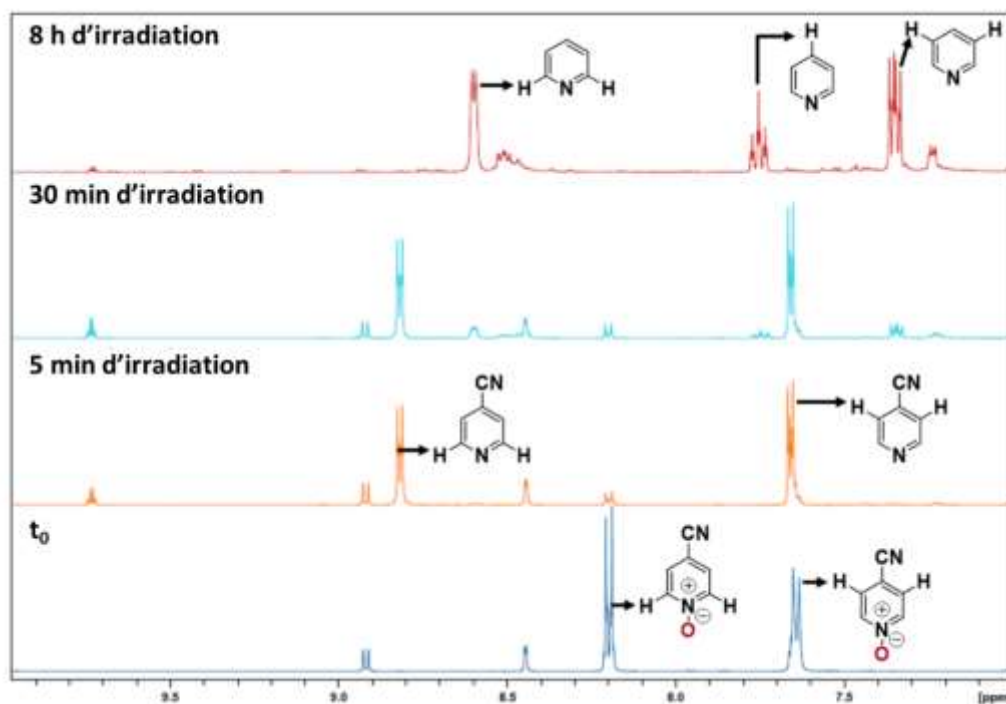
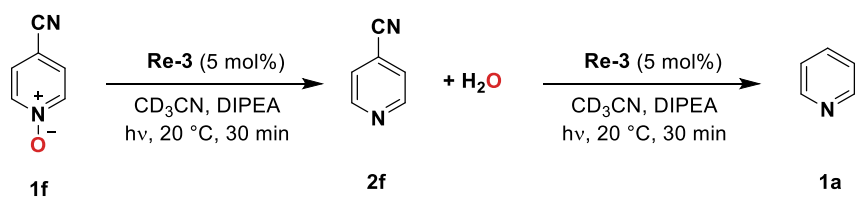


Figure 20 : Réduction et dégradation du dérivé nitrile **1f** – conditions : **1f** (100 μ mol), **Re-3** (5 μ mol ; 5 mol%), DIPEA (570 μ mol ; 5,7 équiv.), CD_3CN (0,5 mL), LEDs blanc froid, 20 °C.

2.3.3 Intégration de la méthode de désoxygénation dans une stratégie de fonctionnalisation

La voie de désoxygénation photocatalytique développée a été appliquée au composé **3**, un oxyde de pyridine de structure plus complexe comportant en position *ortho* un groupement alcène potentiellement réactif. L'oxydation de la picoline **4** permet d'activer la liaison C–H liaison pour fonctionnaliser le produit oxydé **5** en position *ortho* par couplage avec un alcyne au moyen d'un catalyseur au nickel.⁶⁵ La désoxygénation du produit de couplage **3** peut être difficile pour des questions de chimiosélectivité et d'encombrement stérique. Le groupe d'Hiyama réalise cette réduction avec PCl_3 . La procédure photocatalytique au rhénium développée ici permet de réaliser la désoxygénation sélective du composé **3** avec un rendement de 82% après 8 h d'irradiation (Figure

21). Ce succès permet de valider cette approche pour des stratégies de désoxygénation en conditions douces.

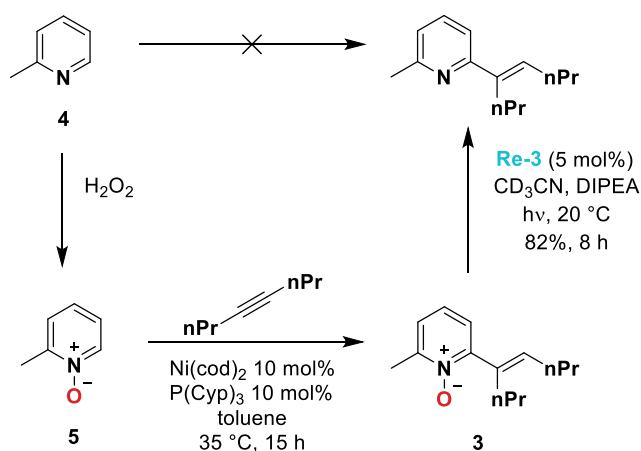


Figure 21 : Fonctionnalisation de la 2-méthylpyridine par une stratégie d'oxydation, couplage et désoxygénation.

2.4 Bilan des avantages et inconvénients du système de désoxygénation des oxydes de pyridine

Une méthode de désoxygénation photocatalytique de la liaison N–O des oxydes de pyridine a été développée, avec des applications potentielles en chimie de synthèse. Cette réaction fonctionne en conditions douces, à température ambiante et ne nécessite pas l'usage de réactifs oxophiles sacrificiels. Le système comprend le catalyseur **Re-3**, le donneur d'électron sacrificiel DIPEA et fonctionne sous irradiation avec des LED blanc froid à 20 °C. Il permet d'obtenir 82% de rendement en pyridine (**2a**) après 34 h d'irradiation (Schéma 27).

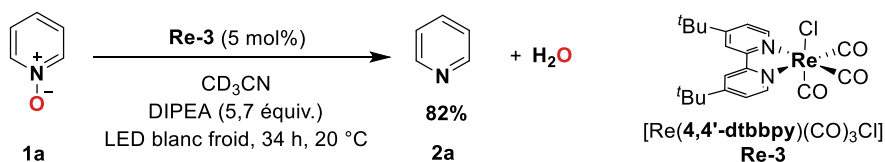


Schéma 27 : Point de départ de l'optimisation de la désoxygénation photocatalytique de l'oxyde de pyridine.

Ce système souffre néanmoins d'inconvénients :

- (i) Les temps de réaction sont longs : il faut typiquement 34 h pour réduire l'oxyde de pyridine (**1a**). Cet effet est particulièrement accentué lorsque les substrats sont enrichis en électrons :

le temps de réduction du dérivé **1b**, substitué avec un groupement diméthylamino en position *para*, est de 126 h. Ces temps de réaction prolongés peuvent être délétères en photocatalyse car ils peuvent favoriser des réactions indésirables. Ce phénomène a par exemple été observé sur le dérivé cyané **1f** dont le produit de désoxygénation subit une décyanation avant même que la conversion ne soit terminée, provoquant une chute de rendement par rapport aux autres oxydes de pyridine de la gamme (43% de rendement en cyanopyridine (**2f**) contre 77-99% pour les autres produits).

- (ii) Les temps de réaction conséquents peuvent poser problème pour étendre la gamme des composés désoxygénables avec ce système, lorsque les produits de réaction sont photosensibles par exemple. Lorsque le système a été appliqué à l'oxyde de quinoléine, la quinoléine produite est rapidement photodégradée, avant la fin de la réaction d'intérêt. Le même effet délétère a été observé avec l'oxyde de 4-phénylpyridine.
- (iii) Des donneurs d'électron sacrificiels non pétrosourcés constitueraient une alternative intéressante à l'usage de DIPEA.
- (iv) L'usage de l'acétonitrile comme solvant peut être critiqué pour son caractère pétrosourcé.⁶⁶
- (v) L'utilisation d'une charge catalytique relativement élevée (5 mol%) pour un photocatalyseur de métal de transition est également critiquable. A titre comparatif, la méthode développée par le groupe de Lee avec l'ester de Hantzsch comme réducteur sacrificiel et un photocatalyseur à l'iridium fonctionne avec une charge catalytique de 0,01 mol%.⁵⁶

3 Optimisation du système photocatalytique pour la désoxygénation d'oxydes d'azote organiques

Les objectifs de cette partie ont été d'optimiser le système catalytique au regard des critères énoncés sur le substrat modèle **1a** (partie 2.4) pour pouvoir étendre le système catalytique à la désoxygénation d'autres oxydes d'azote variés (partie 3.6). Plusieurs pistes ont été envisagées pour diminuer le temps de réaction : l'ajout d'ions chlorures exogènes qui avait été bénéfique dans le cas de la réduction de N₂O (partie 3.1), le changement de donneur d'électron sacrificiel (partie 3.2), l'ajout d'eau (partie 3.3) et l'utilisation d'une source lumineuse plus puissante (partie 3.4). Dans un premier temps, toutes les optimisations ont été réalisées avec le catalyseur parent **Re-1** pour

bénéficiaire de la littérature riche sur ce photocatalyseur en photoréduction de CO_2 . Les optimisations sélectionnées ont été appliquées dans un second temps au catalyseur **Re-3**.

3.1 Ajout d'ions chlorures

Le suivi de la conversion de l'oxyde **1a** en présence d'un équivalent de NEt_4Cl montre une amélioration des performances du système catalytique (Figure 22). L'activité initiale varie peu : le TOF_0 vaut $6,2\text{ h}^{-1}$ avec NEt_4Cl contre $5,5\text{ h}^{-1}$ sans NEt_4Cl , l'écart observé est compris dans la marge d'erreur d'intégration en RMN 1H . En revanche, l'évolution de la réaction sur des temps plus longs montre un effet positif de NEt_4Cl , puisque le rendement après 4 h passe de 19% à 29% en présence de NEt_4Cl . Ce phénomène peut être attribué à une amélioration de la stabilité du système, probablement par régénération du complexe chlorure **Re-1** à la fin du cycle catalytique. Cet effet a également été observé par le groupe de Lehn en photocatalyse de réduction de CO_2 avec **Re-1**.²⁰

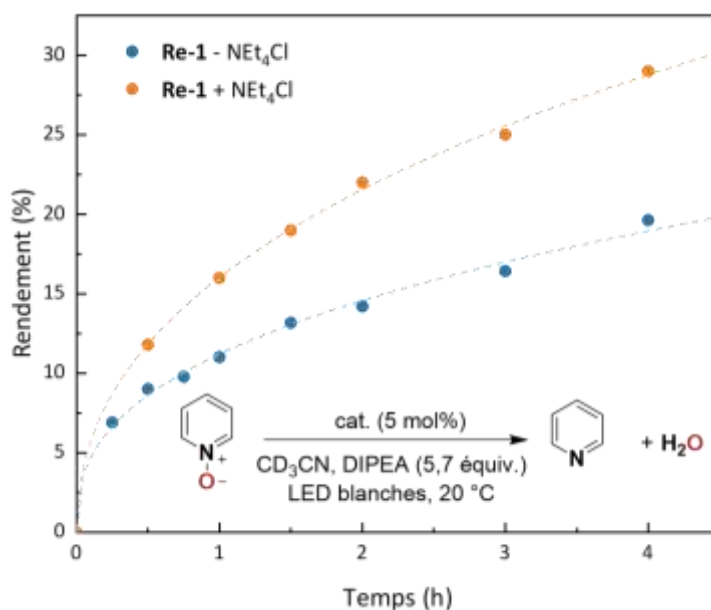


Figure 22 : Influence du ligand Cl^- sur la désoxygénation photocatalytique de **1a** – conditions : **1a** ($100\ \mu mol$), catalyseur ($5\ \mu mol$; $5\ mol\%$), DIPEA ($570\ \mu mol$; $5,7\ equiv.$), CD_3CN ($0,5\ mL$), le cas échéant : NEt_4Cl ($100\ \mu mol$; $1\ equiv.$), 4 h d'irradiation avec des LED blanc froid, $20\ ^\circ C$. Les rendements sont déterminés par analyse RMN 1H du brut réactionnel.

3.2 Influence du donneur d'électron sacrificiel

Tous les donneurs d'électron sacrificiels utilisés en photocatalyse ne sont pas équivalents.⁶⁷ Leurs potentiels d'oxydation sont variables, déterminant la faisabilité du transfert d'électron photoinduit. En outre, il est possible que le radical issu de la première oxydation soit très réducteur, ce qui peut ouvrir d'autres chemins réactionnels. C'est par exemple le cas des amines tertiaires ou de la 1,3-diméthyl-2-phényl-2,3-dihydro-1H-benzimidazole (**BIH**) utilisées avec **Re-1** : il est connu qu'après une première oxydation suivie d'une déprotonation, le radical résultant est très réducteur, parfois suffisamment pour réduire une molécule de catalyseur dans son état fondamental : les cinétiques de réaction en sont évidemment affectées (Schéma 28).^{68,69}

Quatre donneurs d'électron sacrificiels classiques ont été comparés ici. Le suivi de la conversion de l'oxyde **1a** avec **Re-1** en présence d'un équivalent de donneur d'électron montre des profils cinétiques très différents suivant le donneur utilisé (Figure 23). Les performances des donneurs sont comparées ici sur la base du rendement obtenu après 4 h d'irradiation ; la réaction n'est toutefois pas terminée à ce stade. L'ester de Hantzsch (**HE**) est le donneur le plus efficace, donnant 89% de rendement après 4 h d'irradiation (Tableau 7, entrée 1). Le deuxième donneur le plus efficace est **BIH** : 56% de rendement après 4 h (Tableau 7, entrée 2). La DIPEA est peu efficace avec seulement 16% de rendement à ce stade et l'ascorbate est le donneur le moins performant : 8% de rendement après 4 h de réaction (Tableau 7, entrées 3 et 4).

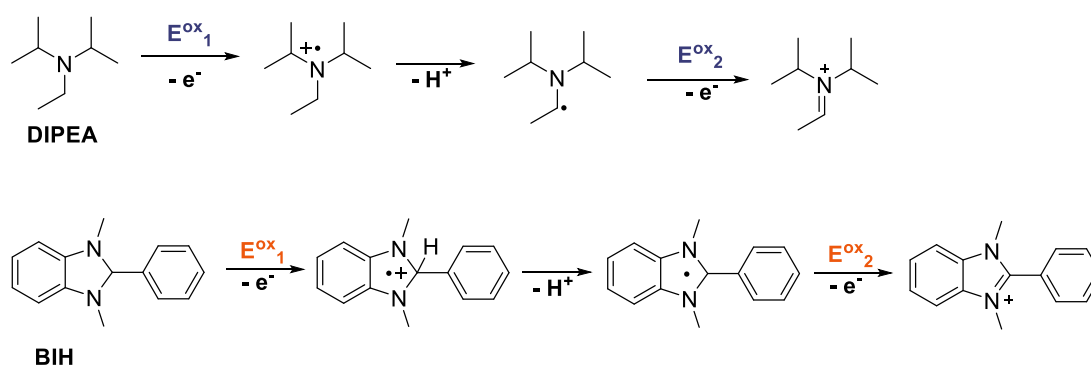


Schéma 28 : Voie de dégradation de DIPEA et de BIH en photocatalyse.^{67,68}

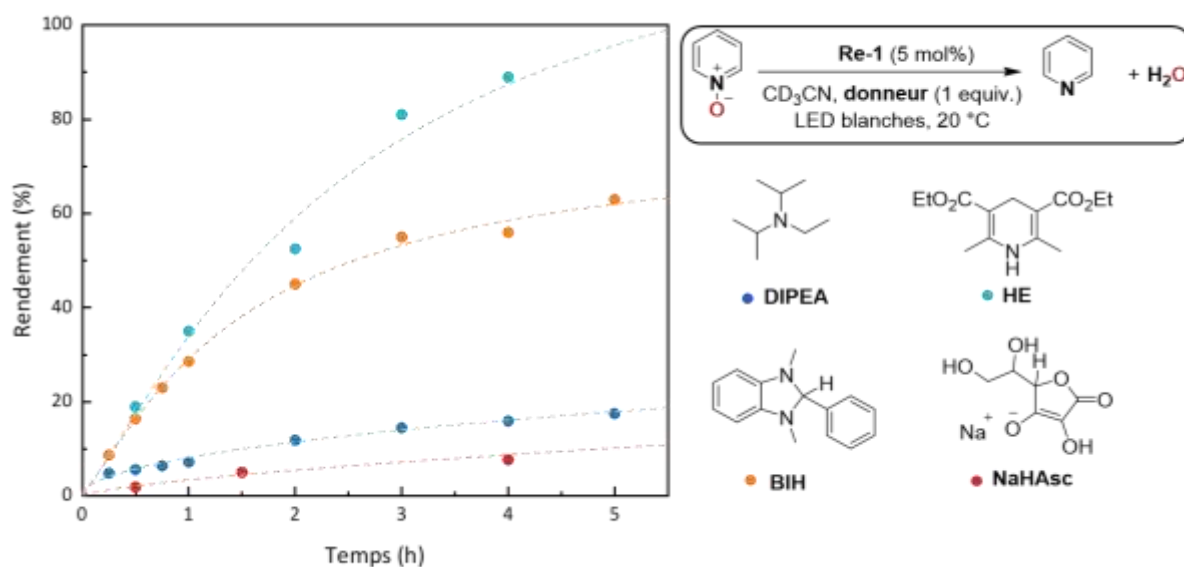


Figure 23 : Profils cinétiques obtenus avec différents donneurs d'électron sacrificiels (1 équiv) – conditions : **1a** (100 μ mol), **Re-1** (5 μ mol ; 5 mol%), donneur d'électron (100 μ mol ; 1 équiv.), CD_3CN (0,5 mL), LED blanc froid, 20 °C. Les rendements sont déterminés par analyse RMN¹H du brut réactionnel.

Tableau 7 : Performances des différents donneurs d'électron utilisés pour la désoxygénation photocatalytique de **1a** – conditions : **1a** (100 μ mol), **Re-3** (5 μ mol ; 5 mol%), donneur d'électron (100 μ mol ; 1 équiv.), CD_3CN (0,5 mL), 4 h d'irradiation avec des LED blanc froid, 20 °C. Les rendements sont déterminés par analyse RMN¹H du brut réactionnel. Références : [a] ;⁷⁰ [b] ;⁷¹ [c] : mesuré ; [d] : donnée dans une solution aqueuse de HNO_3 à 0,1 M ;⁷² [e] : calculé.

Entrée	Donneur	E_1^{ox} (V/ECS)	E_2^{ox} (V/ECS)	Rendement après 4 h (%)
1	HE	+0,89 ^[a]	-0,76 ^[a]	89
2	BIH	+0,33 ^[b]	-1,68 ^[b]	56
3	DIPEA	+0,72 ^[c]	-1,73 ^[e]	16
4	NaHAsc	+0,5 ^[d]	-0,3 ^[d]	8

Les bonnes performances de **HE** ne sont pas surprenantes étant donné que celui-ci ne nécessite pas de catalyseur pour désoxygéner les oxydes de pyridine.⁶⁰ Ce résultat de la littérature a été confirmé lorsque l'expérience de contrôle sans catalyseur a été réalisée dans nos conditions

d'irradiation : 10% de rendement en pyridine **2a** sont obtenus après 4 h. Cette réactivité a été justifiée par la formation d'un complexe à transfert de charge entre **HE** et l'oxyde de 4-phénylpyridine dans l'état fondamental, qui facilite le transfert d'électron du premier au second sous irradiation.⁶⁰ L'efficacité du système avec **BIH** est à mettre en parallèle de son usage préférentiel en réduction de CO₂ avec **Re-1**. Dans le cas de CO₂, cet effet est rationalisé par le potentiel d'oxydation très négatif du radical BI• ($E^{\text{ox}}(\text{BI}\bullet) = -2,1 \text{ V/ECS}$) issu de l'oxydation et de la déprotonation de **BIH**, suffisamment négatif pour réduire la forme monoréduite de **Re-1** et générer une forme diréduite sur laquelle l'addition de CO₂ est plus rapide (Tableau 7, entrée 2).⁷³⁻⁷⁵ Il est possible que l'effet observé ici sur la catalyse de réduction de l'oxyde **1a** soit également dû à la formation d'un intermédiaire diréduit permise par l'utilisation de **BIH**, cette espèce diréduite étant particulièrement efficace pour réduire le composé **1a** (voir chapitre suivant).

L'amine aliphatique DIPEA est peu efficace ; notons néanmoins qu'ici la catalyse a été réalisée avec un seul équivalent de donneur et non avec 5,7 équivalents comme c'était le cas dans le système développé en partie précédente. Ce choix peut avoir une conséquence sur l'acidité du milieu réactionnel qui influence notamment la facilité de la déprotonation du radical issu de la première oxydation et affecte par conséquent l'irréversibilité du premier transfert d'électron (voir chapitre suivant).

Les mauvais résultats obtenus avec l'ascorbate sont peu surprenants au vu des mauvaises performances de ce donneur en réduction de CO₂. Il est possible qu'ici également, le faible pouvoir réducteur de l'ascorbate ($E^{\text{ox}}(\text{HAsc}^-) = +0,5 \text{ V/ECS}$) et de son produit d'oxydation déprotoné ($E^{\text{ox}}(\text{Asc}\bullet) = -0,3 \text{ V/ECS}$) soient responsables de la faible efficacité du système (Tableau 7, entrée 4). En outre, le produit d'oxydation de l'acide ascorbique peut dismuter pour donner une espèce relativement oxydante, l'acide déshydroascorbique dont le potentiel de réduction vaut +0,28 V/ECS (Schéma 29). Cette espèce pourrait en particulier oxyder la forme monoréduite de **Re-1** suspectée de jouer un rôle crucial dans le mécanisme (voir chapitre suivant).⁷⁶

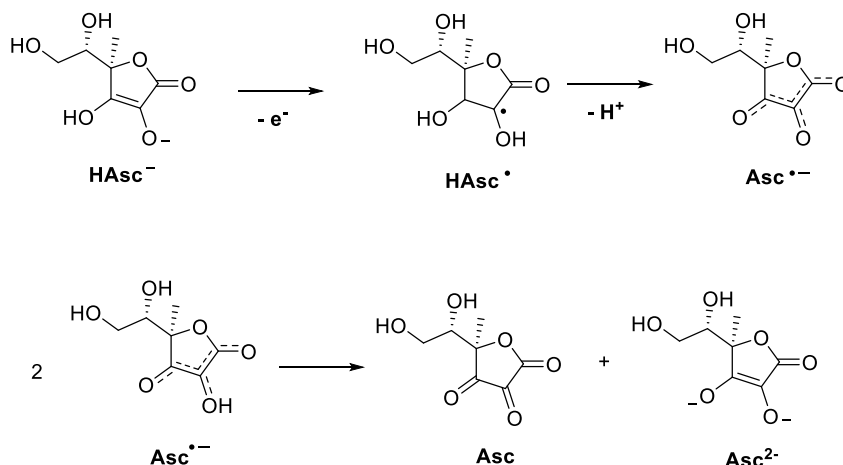


Schéma 29 : Voie de dégradation de l'ascorbate HAsc⁻ suite à une oxydation monoélectronique.⁶⁷

Le donneur sacrificiel sélectionné à l'issue de ces premières étapes d'optimisation est l'ester de Hantzsch (**HE**). Notons que cette classe de donneurs est également utilisée pour réduire une grande variété d'oxydes d'hétérocycles azotés avec un photocatalyseur à l'iridium ou avec le dérivé sodique de l'éosine Y.^{56,59} L'utilisation de **Re-3** au lieu de **Re-1**, combiné à l'ester de Hantzsch, donne 86% de rendement en pyridine (**2a**) en 8 h. L'addition d'un équivalent de NEt₄Cl permet de raccourcir encore le temps de réaction pour obtenir 97% de rendement en pyridine (**2a**) en 5 h.

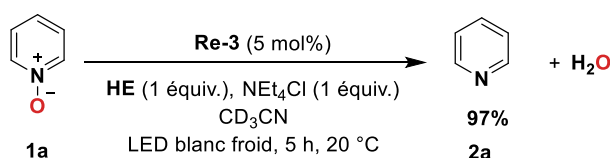


Schéma 30 : Désoxygénation photocatalytique de **1a** avec **Re-3** et **HE**.

3.3 Influence de l'eau

La désoxygénation de **1a** a été réalisée en présence de 3 M d'eau dans CD₃CN. L'activité initiale est beaucoup plus élevée en présence d'eau : le TOF₀ passe de 5,5 h⁻¹ à 17 h⁻¹. Un rendement maximal de 90% est obtenu après 2 h d'irradiation avec **Re-1**, ce qui constitue une amélioration très nette des performances catalytiques du système puisque sans eau le rendement maximal de 99% n'était obtenu qu'après 63 h (Figure 24). L'étude de l'effet de l'eau sera approfondie au chapitre suivant.

L'addition de NEt_4Cl en plus de 3 M d'eau ne suscite pas d'amélioration notable de l'efficacité : les profils cinétiques obtenus avec et sans NEt_4Cl sont similaires en prenant en compte les imprécisions dues à l'intégration des signaux en RMN ^1H (Figure 24). L'utilisation de NEt_4Cl n'a donc pas été retenue dans la suite de l'optimisation. Finalement, le système catalytique constitué de **Re-1**, DIPEA et H_2O dans l'acétonitrile est extrêmement efficace et **HE**, plus onéreux que DIPEA, a été abandonné à ce stade. En outre, le degré d'implication d'éventuels complexes à transfert de charge entre **HE** et le substrat dans la réaction n'étant pas bien appréhendé, nous avons préféré conserver l'amine aliphatique DIPEA moins susceptible de limiter l'applicabilité de la réaction aux seuls oxydes d'azote aromatiques.⁶⁰ Notons tout de même que **HE** est un modèle de nicotinamide adénine dinucléotide (NADH), le donneur d'électron des systèmes enzymatiques : le succès de la réaction avec **HE** présage de pouvoir utiliser NADH, donneur sacrificiel biosourcé, pour réaliser la désoxygénation.⁷⁷

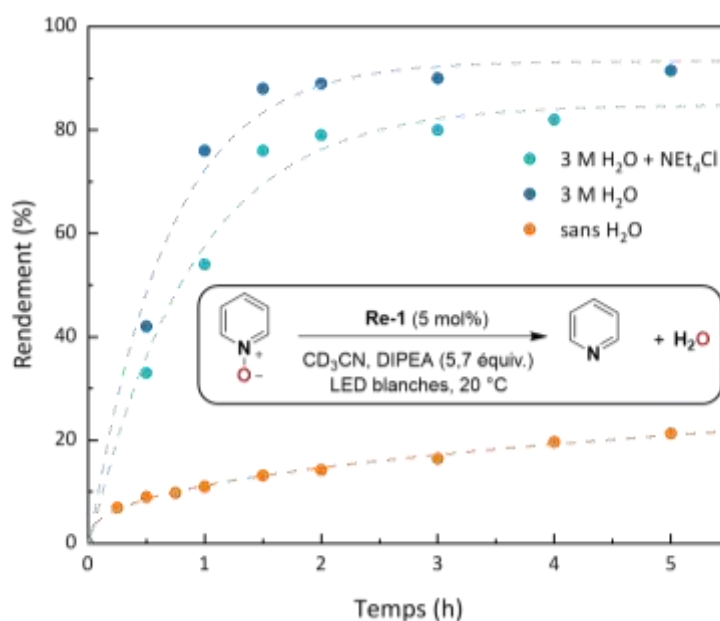


Figure 24 : Effet de l'eau sur la vitesse de désoxygénation de l'oxyde **1a** – conditions : **1a** (100 μmol), **Re-1** (5 μmol ; 5 mol%), DIPEA (570 μmol ; 5,7 \u00e9quiv.), CD_3CN (0,5 mL), LED blanc froid, 20 °C ; le cas \u00e9ch\u00e9ant : H_2O (3 M), NEt_4Cl (100 μmol , 1 \u00e9quiv.) Les rendements sont d\u00e9termin\u00e9s par analyse RMN ^1H du brut r\u00e9actionnel.

Les r\u00e9sultats rapport\u00e9s dans la suite de ce chapitre sont le fruit du travail d'Alexis Bouchet, stagiaire au LCMCE pendant six mois en 2022.⁷⁸

3.4 Optimisation des conditions d'irradiation

La source lumineuse est constituée de six LED blanc froid (8 W chacune) avec un spectre d'émission comportant une gaussienne centrée autour de 450 nm (voir spectre d'émission en partie expérimentale). Cette source est relativement peu puissante par rapport aux montages classiquement utilisés en photocatalyse ; elle a été remplacée par des lampes Kessil® beaucoup plus puissantes (2×45 W) irradiant à 440 nm.⁷⁹ Le montage mis au point, décrit en partie expérimentale, a été pensé pour permettre de réaliser des études photocatalytiques de manière reproductible.

L'irradiation avec deux lampes Kessil® d'un tube RMN *J. Young* contenant **Re-3** (5 mol%) et DIPEA (5,7 équiv.) dans CD_3CN en présence d'eau (3 M) permet d'obtenir 90% de rendement en pyridine (**2a**) en 1 h. C'est le système le plus efficace développé depuis le commencement du projet (Tableau 8, entrée 1).

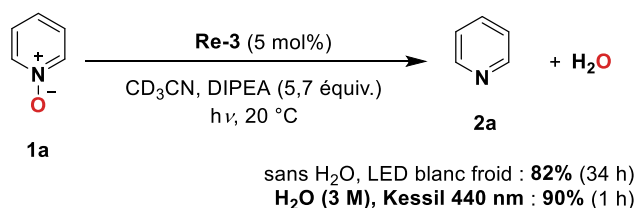


Schéma 31 : Influences combinées de la source lumineuse et de la présence d'eau sur la désoxygénation photocatalytique de l'oxyde **1a** avec **Re-3**.

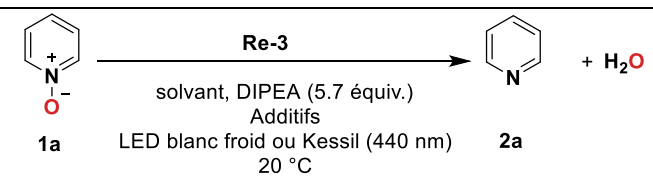
3.5 Vers un système plus vert

Diminution de la charge catalytique. La charge catalytique a pu être diminuée de 5 mol% à 2 mol% avec une conversion totale et un rendement de 87% en pyridine (**2a**) après 2 h 30, ce qui est comparable au rendement de 90% en 1 h obtenu avec une charge de 5 mol% (Tableau 8, entrées 1-2). L'activité initiale est bien meilleure qu'avec le premier système développé : le TOF_0 est de 440 h^{-1} ici contre 16 h^{-1} avant l'optimisation (Tableau 8, entrées 2-3).

Solvant alternatif. La réaction développée tolère l'utilisation de diméthylcarbonate (DMC) comme alternative à CD_3CN , avec un très bon rendement de 93% (Tableau 8, entrée 4). Le remplacement de l'acétonitrile deutéré par le DMC entraîne néanmoins une chute importante de l'activité initiale et un temps de réaction considérablement plus long ($\text{TOF}_0 = 11 \text{ h}^{-1}$, 27 h jusqu'à

conversion complète, Tableau 8, entrée 4). Le faible pouvoir coordinant de ce solvant par rapport à l'acétonitrile peut expliquer les moins bonnes performances obtenues. Nous verrons en effet au chapitre suivant que l'acétonitrile permet de stabiliser un intermédiaire-clé du mécanisme. La réaction réalisée dans un mélange 4:1 de DMC :CD₃CN avec 3 M d'eau permet d'obtenir un TOF₀ de 180 h⁻¹ plus proche du TOF₀ de 440 h⁻¹ obtenu dans CD₃CN avec 3 M d'eau, tout en conservant un très bon rendement de 80% (Tableau 8, entrées 2 et 5). Il semble ainsi qu'un excès de CD₃CN par rapport au catalyseur suffise pour que le système soit performant. L'acétonitrile deutéré a été conservé pour la réduction des oxydes d'azote présentée en partie 3.6, mais notons qu'un système ne nécessitant pas de solvant pétrosourcé peut également être utilisé pour désoxygéner l'oxyde **1a** avec un rendement de 93% (Tableau 8, entrée 4).

*Tableau 8 : Influence du solvant sur la désoxygénation de l'oxyde de pyridine (**1a**) – conditions : **1a** (100 μmol), **Re-3** (5 μmol ; 5 mol%), DIPEA (570 μmol ; 5,7 équiv.), H₂O ou D₂O (3 M), solvant (0,5 mL), argon, LED blanc froid ou LED Kessil® (440 nm), 20 °C.*



Entrée	Solvant	Additif	Charge catalytique	Source	Rendement (temps de réaction)	TOF ₀ (h ⁻¹)
1	CD ₃ CN	H ₂ O (3 M)	5 mol%	Kessil®	90% (1 h)	240
2	CD ₃ CN	H ₂ O (3 M)	2 mol%	Kessil®	87% (2 h 30)	440
3	CD ₃ CN	–	5 mol%	Blanc froid	82% (34 h)	16
4	DMC	D ₂ O (3 M)	2 mol%	Kessil®	93% (27 h)	11
5	DMC:CD ₃ CN (4:1)	H ₂ O (3 M)	2 mol%	Kessil®	80% (9 h)	180

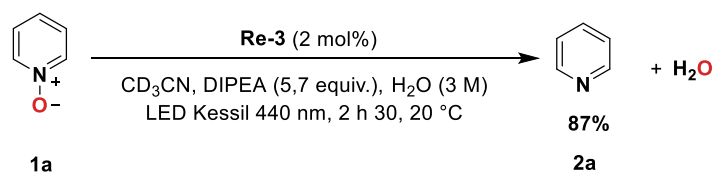


Schéma 32 : Système sélectionné à l'issue de l'optimisation pour désoxygéner les oxydes d'azote organiques – conditions : **1a** (100 μmol), **Re-3** (2 μmol ; 2 mol%), DIPEA (570 μmol ; 5,7 équiv.), H_2O (3M), CD_3CN (0,5 mL), argon, LED Kessil® (440 nm), 20 °C

3.6 Application à la désoxygénation d'un ensemble d'oxydes d'azote organiques

Les conditions optimisées ont été appliquées à des oxydes de pyridine présentant des substituants variés en position *para* de l'atome d'azote. Sauf mention contraire, les résultats détaillés ici sont comparés sur la base des rendements obtenus par intégration par analyse RMN ^1H du brut réactionnel, afin de mieux représenter l'efficacité du système catalytique et de comprendre sa réactivité vis-à-vis des variations du substrat. Les substrats neutres ou riches en électrons **1a**, **1c** et **1d** qui nécessitaient des temps de réaction particulièrement longs avec le système précédent sont ici réduits en moins de 6 h avec des rendements compris entre 87% et 98% respectivement. Le temps de réduction de l'oxyde de diméthylaminopyridine (**1b**) est diminué de 126 h à 33 h, avec une légère chute de rendement (71%). Le temps de réaction élevé peut être dû au phénomène compétitif d'extinction de luminescence de **Re-3** observé avec l'oxyde **1b** (voir partie expérimentale).

Les substrats **1f** et **1g**, respectivement substitués par un groupement nitrile et phényle et dont les produits de désoxygénation **2f** et **2g** se dégradent sous irradiation prolongée, provoquant des chutes de rendement, sont ici réduits en moins de 15 minutes avec des rendements excellents (96-98%). L'oxyde de 4-carbinolpyridine (**1h**) est réduit en 30 minutes avec un très bon rendement de 92%.

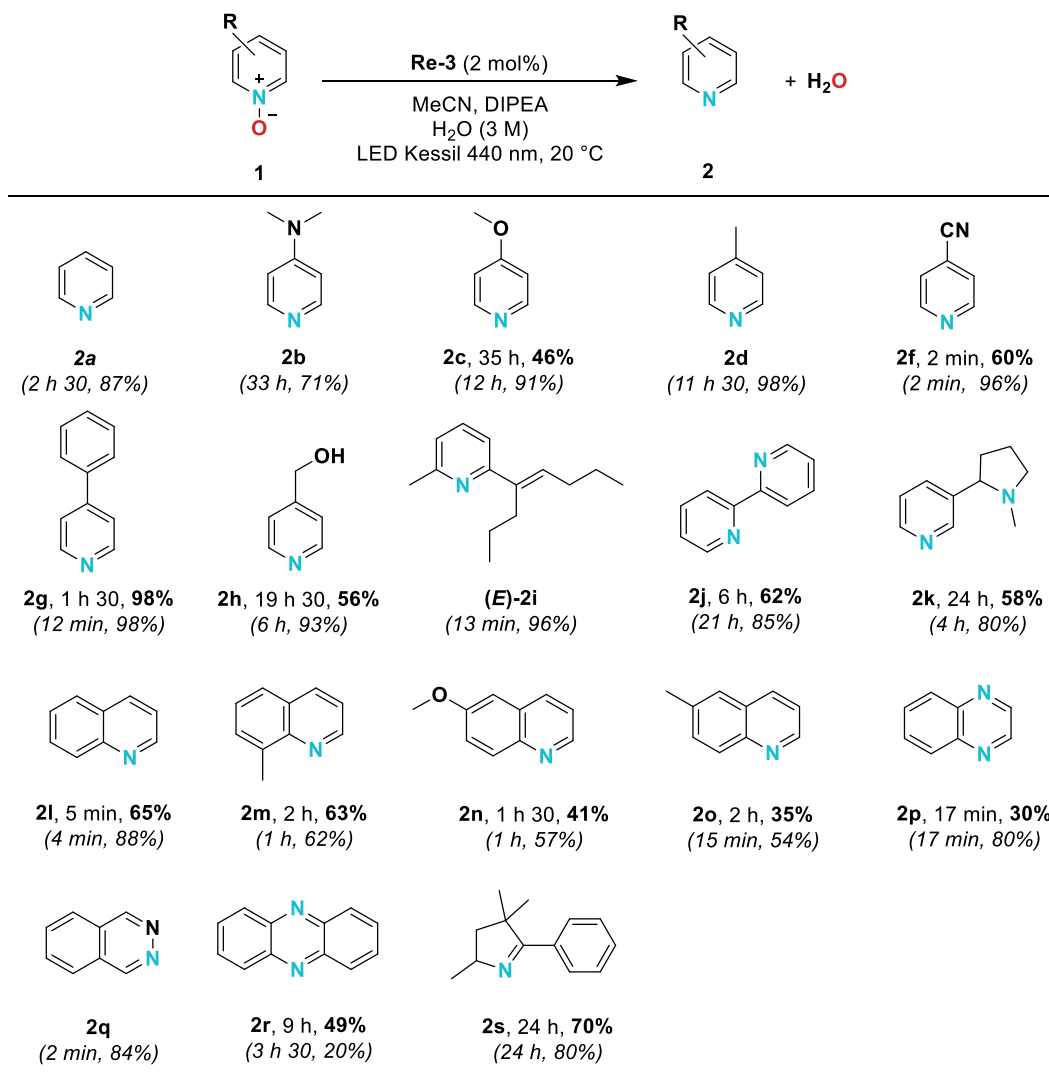
L'oxyde (**E**)-**1i** substitué avec un groupement alcényle en *ortho* est lui aussi réduit avec un très bon rendement de 96% en 13 minutes. Notons tout de même que l'isomère *Z* présent à hauteur de 3% dans le substrat n'a pas pu être réduit, que ce soit avec le système optimisé ou avec le système précédent. Il est difficile à ce stade de rationaliser ce phénomène. Les potentiels de réduction à un électron calculés pour ces deux isomères sont très proches ($E^{\text{red}}((\text{E})\text{-1i}) = -2,24 \text{ V/ECS}$ contre

$E_{red}((Z)\text{-1i}) = -2,16 \text{ V/ECS}$; il est plus probable que la différence de réactivité soit due à d'autres raisons, par exemple à un effet stérique pouvant inhiber la coordination de **(Z)-1i** au rhénium.

Le *N,N'*-dioxyde de bipyridine (**1j**) est désoxygéné en 21 h avec un rendement de 85%. Ce temps de réaction relativement long est attribué à sa faible solubilité dans le milieu réactionnel. La montée en échelle sur 0.5 mmol permet de diminuer le temps de réaction à 6 h grâce à l'agitation, avec un rendement isolé de 62%. Le dioxyde de nicotine (**1k**) qui présente deux liaisons N–O a pu être désoxygéné en 4 h avec un rendement de 80% ; les réductions de la partie aliphatique et de la partie aromatique ont lieu de manière séquentielle : la liaison N–O du motif aliphatique est désoxygénée avant celle de la partie aromatique. Ce résultat n'est pas étonnant si l'on considère le caractère plus oxydant des oxydes d'azote aliphatiques par rapport à leurs analogues aromatiques, stabilisés par mésomérie.⁸⁰

D'autres oxydes d'hétérocycles azotés ont pu être désoxygénés sous ces conditions : les oxydes de quinoléine **1l–1o** pour lesquels le système précédent n'était pas adapté du fait de la photosensibilité des produits sont ici désoxygénés en moins de 2 h avec des rendements allant de 54% à 88%. Les substrats plus riches en électrons **1m–1o** nécessitent des temps de réaction plus longs (15 min à 2 h) que l'oxyde de quinoléine **1l** non substitué, réduit en 4 minutes. Le *N,N'*-dioxyde de quinoxaline (**1p**) est réduit en 17 minutes avec 80% rendement, tandis que l'oxyde de phtalazine (**1q**) est réduit après seulement 2 minutes d'irradiation avec 84% de rendement. L'oxyde de phtalazine (**1q**) ne tolère pas bien la montée en échelle : un dégagement gazeux est observé, suspecté d'être issu de la dégradation de **2q** qui n'a par conséquent pas pu être isolé. Le rendement obtenu avec le *N,N'*-dioxyde de phénazine (**1r**) n'a pas dépassé 20% en tube RMN. Cette anomalie est probablement due à la photosensibilité du produit, qui se dégrade sous irradiation prolongée, d'autant plus en présence de DIPEA puisque la phénazine (**2r**) est fréquemment utilisée comme photocatalyseur.⁸¹ Enfin, la nitroène **1s** a pu être réduite en 24 h avec un rendement en **2s** de 80%. Notons que l'oxyde d'acridine **1t** n'a pas été réactif dans nos conditions. Une étude a permis de montrer que la phosphorescence de **Re-3** est éteinte en présence de l'oxyde d'acridine (**1t**) (voir partie expérimentale). La vitesse molaire d'inhibition d'excitation de **Re-3** est environ 10 fois plus rapide avec l'oxyde d'acridine (**1t**) qu'avec la DIPEA. Il est donc probable que ce phénomène soit à l'origine de l'absence de réactivité constatée.

La montée en échelle de 100 μmol à 0.5 mmol s'accompagne d'une diminution globale de rendement et généralement d'une augmentation des temps de réaction. La diminution des rendements est attribuable à l'entrée d'air fatale lorsque l'eau est ajoutée dans le vial, un problème qui n'était pas rencontré en tube *J. Young* car le milieu réactionnel était alors cryodégazé (le dioxygène désactive le catalyseur). L'augmentation des temps de réaction est due au flux de photons plus faible en vial de 1 cm de diamètre par rapport au tube RMN : l'épaisseur irradiée est d'environ 2 mm.⁸² Soulignons enfin que le catalyseur n'est pas complètement dégradé à l'issue de la réaction puisqu'il peut être facilement isolé lors de la purification des produits et potentiellement réengagé en photocatalyse.



Substrats non réactifs

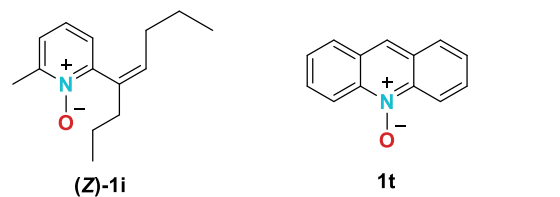


Schéma 33 : Désoxygénation d'un ensemble d'oxydes d'azote organiques – conditions : **1** (0,5 mmol), **Re-3** (10 μ mol ; 2 mol%), DIPEA (2,9 mmol ; 5,7 équiv.), H₂O (3 M), acetonitrile (3 mL), argon, LED Kessil® (440 nm), 20 °C. Les rendements indiqués sans parenthèses sont des rendements isolés obtenus sur une échelle de 0,5 mmol ; les rendements indiqués entre parenthèses sont déterminés par analyse RMN¹H du brut réactionnel sur une échelle de 100 μ mol. Les atomes d'azote engagés dans une liaison N–O sur le substrat correspondant sont indiqués en bleu.

4 Conclusion

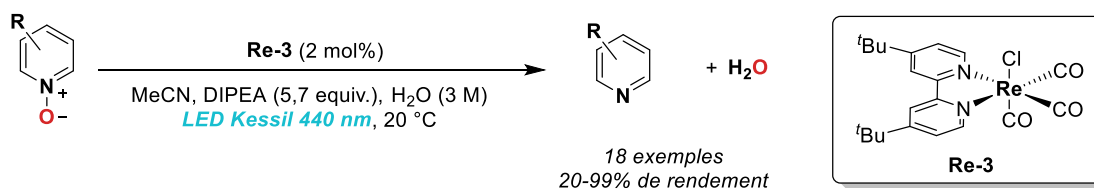
La méthode de désoxygénation de N₂O et des oxydes de pyridine a été améliorée pour viser une gamme de substrats encore plus large. Les optimisations ont permis de mettre en évidence une accélération de la catalyse dans le cas de :

- l'addition d'une source d'ions chlorures ;
- l'addition d'eau ;
- l'utilisation de LED Kessil® plus puissantes que les LED blanc froid utilisées précédemment.

Le système ainsi optimisé tolère une diminution de la charge catalytique de 5 mol% à 2 mol% ainsi que l'usage alternatif de diméthylcarbonate, solvant non pétrosourcé, avec toutefois une diminution de l'efficacité catalytique.

Le système final a permis de désoxygéner efficacement une gamme d'oxydes d'azote organiques, même lorsque les produits de réaction étaient photosensibles. La diversité chimique des produits obtenus témoigne de l'applicabilité large de la réaction développée, puisqu'elle comporte notamment des intermédiaires d'intérêt en chimie médicinale comme les dérivés de quinoléine,⁸³ la quinoxaline,⁸⁴ la phtalazine ;⁸⁵ des produits utiles en chimie de synthèse comme les nitrones⁸⁶ ou encore la phénazine, un photosensibilisateur organique.⁸¹

À présent, il serait intéressant d'étendre le champ d'application de ce système à des oxydes d'amines aliphatiques, une phase qui a déjà été amorcée sur le cas du dioxyde de nicotine (**2k**).



Bibliographie

1. Laing, M. Some thoughts on the structure and behaviour of N₂O, laughing gas. *S. Afr. J. Sci.* **99**, 109–114 (2003).
2. Langmuir, I. The arrangement of electrons in atoms and molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 868–934 (1919).
3. Bent, H. A. Isoelectronic Systems. *J. Chem. Educ.* **43**, 170–186 (1966).
4. Lescot, C. *et al.* Efficient fluoride-catalyzed conversion of CO₂ to CO at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6142–6147 (2014).
5. Anthore-Dalio, L., Nicolas, E. & Cantat, T. Catalytic Metal-Free Deoxygenation of Nitrous Oxide with Disilanes. *ACS Catal.* **9**, 11563–11567 (2019).
6. Puerta Lombardi, B. M. *et al.* Side-on Coordination in Isostructural Nitrous Oxide and Carbon Dioxide Complexes of Nickel. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **60**, 7077–7081 (2021).
7. Almond, M. J., Downs, A. J. & Perutz, R. N. Contribution from the Matrix Photooxidation of the Metal Carbonyls M(CO)₆ (M = Cr, W) by the Isoelectronic Molecules Carbon Dioxide and Nitrous Oxide. *Inorg. Chem.* **24**, 275–281 (1985).
8. Melaet, G. *et al.* Evidence of highly active cobalt oxide catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis and CO₂ hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 2260–2263 (2014).
9. Wu, L. *et al.* Ruthenium-catalyzed hydroformylation/reduction of olefins to alcohols: Extending the scope to internal alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14306–14312 (2013).
10. Haynes, A. *et al.* Promotion of Iridium-Catalyzed Methanol Carbonylation: Mechanistic Studies of the Cativa Process. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2847–2861 (2004).
11. Dydio, P., Detz, R. J. & Reek, J. N. H. Precise supramolecular control of selectivity in the Rh-catalyzed hydroformylation of terminal and internal alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10817–10828 (2013).
12. Chen, L. *et al.* Molecular Catalysis of the Electrochemical and Photochemical Reduction of CO₂ with Earth-Abundant Metal Complexes. Selective Production of CO vs HCOOH by Switching of the Metal Center. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10918–10921 (2015).
13. Kuramochi, Y., Ishitani, O. & Ishida, H. Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO₂ reduction using Re(I) and Ru(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.* **373**, 333–356 (2018).
14. Yamazaki, Y., Takeda, H. & Ishitani, O. Photocatalytic reduction of CO₂ using metal complexes. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **25**, 106–137 (2015).
15. Doherty, M. D., Grills, D. C., Muckerman, J. T., Polyansky, D. E. & Fujita, E. Toward more efficient photochemical CO₂ reduction: Use of scCO₂ or photogenerated hydrides. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2472–2482 (2010).
16. Grodkowski, J., Behar, D., Neta, P. & Hambright, P. Iron Porphyrin-Catalyzed Reduction of CO₂. Photochemical and Radiation Chemical Studies. *J. Phys. Chem. A* **101**, 248–254 (1997).
17. Behar, D. *et al.* Cobalt Porphyrin Catalyzed Reduction of CO₂. Radiation Chemical, Photochemical, and Electrochemical Studies. *J. Phys. Chem. A* **102**, 2870–2877 (1998).
18. Hawecker, J., Lehn, J.-M. & Ziessel, R. Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 536–538 (1983).
19. Wrighton, M. & David, L. The Nature of the Lowest Excited State in Tricarbonylchloro-1,10-phenanthroline-rhenium(I) and Related Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 998–1003 (1974).

20. Hawecker, J., Lehn, J. & Ziessel, R. Photochemical and Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide Mediated by (2,2'-Bipyridine) tricarbonylchlororhenium(I) and Related Complexes as Homogeneous Catalysts). *Helv. Chim. Acta* **69**, 1990 (1986).
21. Smieja, J. M. & Kubiak, C. P. Re(bipy-tBu)(CO)₃Cl-improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies. *Inorg. Chem.* **49**, 9283–9289 (2010).
22. Johnson, F. P. A., George, M. W., Hartl, F. & Turner, J. J. Electrocatalytic Reduction of CO₂ Using the Complexes [Re(bpy)(CO)₃L] n (n = +1, L = P(OEt)₃, CH₃CN; n = 0, L = Cl, OTf; bpy = 2,2'-Bipyridine; OTf = CF₃SO₃) as Catalyst Precursors: Infrared Spectroelectrochemical Investigation. *Organometallics* **15**, 3374–3387 (1996).
23. Schneider, T. W., Ertem, M. Z., Muckerman, J. T. & Angeles-Boza, A. M. Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ by Re(bpy)(CO)₃Cl from Differences in Carbon Isotope Discrimination. *ACS Catal.* **6**, 5473–5481 (2016).
24. Deeba, R., Molton, F., Chardon-Noblat, S. & Costentin, C. Effective Homogeneous Catalysis of Electrochemical Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen at Rhenium Carbonyl Catalysts. *ACS Catal.* **11**, 6099–6103 (2021).
25. Kubota, T. & Miyazaki, H. The Effect of Substituents Polarographic Reduction on the Half-Wave Potential of the of Pyridine Derivatives). *Bull. Chem. Soc.* **534**, (1966).
26. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2004).
27. Knych, H. K. *et al.* Pharmacokinetics and anti-inflammatory effects of flunixin meglumine as a sole agent and in combination with phenylbutazone in exercised Thoroughbred horses. *Equine Vet. J.* **53**, 102–116 (2021).
28. Armbruster, B. L., Molin, W. T. & Wayne Bugg, M. Effects of the Herbicide Dithiopyr on Cell Division in Wheat Root Tips. *Pestic. Biochem. Physiol.* **39**, 110–120 (1991).
29. Bayramgürler, D. *et al.* Effects of acrivastine, loratadine and cetirizine on histamine-induced wheal and flare responses. *Clin. Exp. Dermatol.* **24**, 407–411 (1999).
30. Xu, W. *et al.* The Antihistamine Drugs Carbinoxamine Maleate and Chlorpheniramine Maleate Exhibit Potent Antiviral Activity Against a Broad Spectrum of Influenza Viruses. *Front. Microbiol.* **9**, (2018).
31. Reissert, A. Über die Einführung der Benzoylgruppe in tertiäre cyclische Basen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **38**, 3415–3435 (1905).
32. Howard, E. & Olszewski, W. F. The Reaction of Triphenylphosphine with Some Aromatic Amine Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1483–1484 (1959).
33. Wenkert, D. & Woodward, R. B. Studies of 2,2'-Bipyridyl N,N'-Dioxides. *J. Org. Chem.* **48**, 283–289 (1983).
34. Ochiai, E. Recent japanese work on the chemistry of pyridine 1-oxide and related compounds. *J. Org. Chem.* **18**, 534–551 (1953).
35. Kokatla, H. P., Thomson, P. F., Bae, S., Doddi, V. R. & Lakshman, M. K. Reduction of amine N-oxides by diboron reagents. *J. Org. Chem.* **76**, 7842–7848 (2011).
36. M Essery, B. J. & Schofield, K. Some Derivatives of 4-Amino-and 4-Nitro-pyridine. *J. Chem. Soc.* 4953–4959 (1960).
37. Konwar, D., Boruah, R. C. & Sandhu, J. S. An Efficient General Method for the Deoxygenation of N-Arylnitrones, Azoxybenzenes, and N-Heteroarene N-Oxides. *Synthesis (Stuttg.)* 337–339 (1990).
38. Aoyagi, Y., Abe, T. & Ohta, A. Facile and Efficient Deoxygenation of Aromatic N-Oxides with Zinc and Aqueous Ammonium Chloride. *Synthesis (Stuttg.)* 891–894 (1997).

39. Yadav, J. S., Reddy, B. V. S. & Reddy, M. M. Indium-mediated deoxygenation of amine-*N*-oxides in aqueous media. *Tetrahedron Lett.* **41**, 2663–2665 (2000).
40. Wang, Y. & Espenson, J. H. Efficient Catalytic Conversion of Pyridine *N*-Oxides to Pyridine with an Oxorhenium(V) Catalyst. *Org. Lett.* **2**, 3525–3526 (2000).
41. Fuentes, J. A. & Clarke, M. L. Deoxygenation of pyridine *N*-oxides by palladium-catalysed transfer oxidation of trialkylamines. *Synlett* 2579–2582 (2008).
42. Rubio-Presa, R., Fernández-Rodríguez, M. A., Pedrosa, M. R., Arnáiz, F. J. & Sanz, R. Molybdenum-Catalyzed Deoxygenation of Heteroaromatic *N*-Oxides and Hydroxides using Pinacol as Reducing Agent. *Adv. Synth. Catal.* **359**, 1752–1757 (2017).
43. Mikami, Y. *et al.* Highly efficient gold nanoparticle catalyzed deoxygenation of amides, sulfoxides, and pyridine *N*-oxides. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 1768–1772 (2011).
44. Chandrasekhar, S., Reddy, C. R., Rao, R. J. & Rao, J. M. Efficient and chemoselective deoxygenation of amine *N*-oxides using polymethylhydrosiloxane. *Synlett* 349–351 (2002).
45. McPherson, L. D., Drees, M., Khan, S. I., Strassner, T. & Abu-Omar, M. M. Multielectron Atom Transfer Reactions of Perchlorate and Other Substrates Catalyzed by Rhenium Oxazoline and Thiazoline Complexes: Reaction Kinetics, Mechanisms, and Density Functional Theory Calculations. *Inorg. Chem.* **43**, 4036–4050 (2004).
46. Toganoh, M., Fujino, K., Ikeda, S. & Furuta, H. Catalytic deoxygenation of pyridine *N*-oxides with *N*-fused porphyrin rhenium complexes. *Tetrahedron Lett.* **49**, 1488–1491 (2008).
47. Berson, J. A. & Cohen, T. Synthetic approaches to IPECAC alkaloids. II. A synthesis of 4-carbomethoxy-5-ethyl-2-methylpyridine. *J. Org. Chem.* **20**, 1461–1468 (1955).
48. Reis, P. M. & Royo, B. Chemoselective hydrogenation of nitroarenes and deoxygenation of pyridine *N*-oxides with H₂ catalyzed by MoO₂Cl₂. *Tetrahedron Lett.* **50**, 949–952 (2009).
49. Cantin, D., Richard, J.-M., Alary, J. & Serve, D. Electrochemical study of the mushroom toxin orellanine and of related pyridine-1-oxides—I. Reduction. *Electrochim. Acta* **33**, 1047–1059 (1988).
50. Xu, P. & Xu, H. C. Electrochemical Deoxygenation of *N*-Heteroaromatic *N*-Oxides. *Synlett* **30**, 1219–1221 (2019).
51. Fukazawa, Y., Rubtsov, A. E. & Malkov, A. V. A Mild Method for Electrochemical Reduction of Heterocyclic *N*-Oxides. *European J. Org. Chem.* **2020**, 3317–3319 (2020).
52. Kokatla, H. P., Thomson, P. F., Bae, S., Doddi, V. R. & Lakshman, M. K. Reduction of amine *N*-oxides by diboron reagents. *J. Org. Chem.* **76**, 7842–7848 (2011).
53. Balicki, R., Cybulski, M. & Maciejewski, G. An Efficient Deoxygenation of Heteroaromatic *N*-Oxides Using Zinc Dust/Ammonium Formate Reagent System. *Synth. Commun.* **33**, 4137–4141 (2003).
54. Spence, G. G., Taylor, E. C. & Buchardt, O. Photochemical reactions of azoxy compounds, nitrones, and aromatic amine *N*-oxides. *Chem. Rev.* **70**, 231–265 (1970).
55. Kim, K. D. & Lee, J. H. Visible-Light Photocatalyzed Deoxygenation of *N*-Heterocyclic *N*-Oxides. *Org. Lett.* **20**, 7712–7716 (2018).
56. An, J. H., Kim, K. D. & Lee, J. H. Highly Chemoselective Deoxygenation of *N*-Heterocyclic *N*-Oxides Using Hantzsch Esters as Mild Reducing Agents. *J. Org. Chem.* **86**, 2876–2894 (2021).
57. Jeong, J., Suzuki, K., Hibino, M., Yamaguchi, K. & Mizuno, N. Selective Deoxygenation of Pyridine *N*-Oxides through Photoredox Catalysis of a Dilacunary Silicotungstate. *ChemistrySelect* **1**, 5042–5048 (2016).
58. Jeong, J., Suzuki, K., Yamaguchi, K. & Mizuno, N. Visible-light-responsive catalysis of a zinc-introduced lacunary disilicoicosatungstate for the deoxygenation of pyridine *N*-oxides. *New J. Chem.* **41**, 13226–13229 (2017).

59. Kim, S. H., An, J. H. & Lee, J. H. Highly chemoselective deoxygenation of *N*-heterocyclic *N*-Oxides under transition metal-free conditions. *Org. Biomol. Chem.* **19**, 3735–3742 (2021).
60. Konev, M. O., Cardinale, L. & von Wangelin, A. J. Catalyst-Free *N*-Deoxygenation by Photoexcitation of Hantzsch Ester. *Org. Lett.* **22**, 1316–1320 (2020).
61. Lecroq, W. *et al.* Metal-Free Deoxygenation of Amine *N*-Oxides: Synthetic and Mechanistic Studies. *ChemPhysChem* **22**, 1237–1242 (2021).
62. Buzzetti, L., Crisenza, G. E. M. & Melchiorre, P. Mechanistic Studies in Photocatalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58**, (2019).
63. Marshall-Roth, T. *et al.* Nonclassical oxygen atom transfer reactions of oxomolybdenum(VI) bis(catecholate). *Chem. Commun.* **48**, 7826–7828 (2012).
64. Hori, H. *et al.* Photoinduced Formation of [fac-Re(bpy)(CO)₃CN] from [fac-Re(bpy)(CO)₃(4-CNpy)]⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine, py = pyridine): CN Group Rearrangement of a Cyanopyridine Ligand onto Central Metal. *Chem. Lett.* **26**, 1249–1250 (1997).
65. Kanyiva, K. S., Nakao, Y. & Hiyama, T. Nickel-catalyzed addition of pyridine-*N*-oxides across alkynes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 8872–8874 (2007).
66. Singh, J., Patel, R. I. & Sharma, A. Visible-Light-Mediated C-2 Functionalization and Deoxygenative Strategies in Heterocyclic *N*-Oxides. *Adv. Synth. Catal.* **362**, 2289–2306 (2022).
67. Pellegrin, Y. & Odobel, F. Les donneurs d'électron sacrificiels pour la production de combustible solaire. *Comptes Rendus Chim.* **20**, 283–295 (2017).
68. Hu, J., Wang, J., Nguyen, T. H. & Zheng, N. The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis. *Beilstein J. Org. Chem.* **9**, 1977–2001 (2013).
69. Lang, P., Giereth, R., Tschierlei, S. & Schwalbe, M. Unexpected wavelength dependency of the photocatalytic CO₂ reduction performance of the well-known (bpy)Re(CO)₃Cl complex. *Chem. Commun.* **55**, 600–603 (2019).
70. Zhu, X.-Q. *et al.* Determination of the C4-H Bond Dissociation Energies of NADH Models and Their Radical Cations in Acetonitrile. *Chem. – A Eur. J.* **9**, 871–880 (2003).
71. Zhu, X. Q., Zhang, M. T., Yu, A., Wang, C. H. & Cheng, J. P. Hydride, hydrogen atom, proton, and electron transfer driving forces of various five-membered heterocyclic organic hydrides and their reaction intermediates in acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2501–2516 (2008).
72. Macartney, D. H. & Sutin, N. The oxidation of ascorbic acid by tris(2,2'-bipyridine) complexes of osmium(III), ruthenium(III) and nickel(III) in aqueous media: Applications of the Marcus cross-relation. *Inorganica Chim. Acta* **74**, 221–228 (1983).
73. Gotico, P. Thèse de doctorat : Stratégies bio-inspirées pour la réduction catalytique et la valorisation du dioxyde de carbone. (CEA Saclay, 2019).
74. Gotico, P. *et al.* Tracking Charge Accumulation in a Functional Triazole-Linked Ruthenium-Rhenium Dyad Towards Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *ChemPhotoChem* **5**, 654–664 (2021).
75. Smieja, J. M. *et al.* Kinetic and structural studies, origins of selectivity, and interfacial charge transfer in the artificial photosynthesis of CO. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 15646–15650 (2012).
76. Creutz, C. The Complexities of Ascorbate as a Reducing Agent. *Inorg. Chem.* **20**, 4452–4453 (1981).
77. Wang, P. Z., Chen, J. R. & Xiao, W. J. Hantzsch esters: An emerging versatile class of reagents in photoredox catalyzed organic synthesis. *Org. Biomol. Chem.* **17**, 6936–6951 (2019).
78. Bouchet, A. Développement d'un système de conversion photocatalytique d'oxydes d'azote. *Rapport de stage* (CEA Saclay, 2022).

79. Buglioni, L., Raymenants, F., Slattery, A., Zondag, S. D. A. & Noël, T. Technological Innovations in Photochemistry for Organic Synthesis: Flow Chemistry, High-Throughput Experimentation, Scale-up, and Photoelectrochemistry. *Chem. Rev.* **122**, 2752–2906 (2022).
80. Petrosyan, A., Hauptmann, R. & Pospech, J. Heteroarene N-Oxides as Oxygen Source in Organic Reactions. *European J. Org. Chem.* **2018**, 5237–5252 (2018).
81. Bobo, M. V., Kuchta, J. J. & Vannucci, A. K. Recent advancements in the development of molecular organic photocatalysts. *Org. Biomol. Chem.* **19**, 4816–4834 (2021).
82. Shvydkiv, O., Gallagher, S., Nolan, K. & Oelgemöller, M. From conventional to microphotochemistry: Photodecarboxylation reactions involving phthalimides. *Org. Lett.* **12**, 5170–5173 (2010).
83. Matada, B. S., Pattanashettar, R. & Yernale, N. G. A comprehensive review on the biological interest of quinoline and its derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* **32**, 115973 (2021).
84. Renault, J. *et al.* Heterocyclic quinones. II. Quinoxaline-5,6-(and 5-8)-diones Potential anti-tumoral agents. *Eur. J. Med. Chem.* **16**, 545–550 (1981).
85. Zaib, S. & Khan, I. Synthetic and medicinal chemistry of phthalazines: Recent developments, opportunities and challenges. *Bioorg. Chem.* **105**, 104425 (2020).
86. Murahashi, S.-I. & Imada, Y. Synthesis and Transformations of Nitrones for Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **119**, 4684–4716 (2019).

Chapitre III

Mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de l'oxyde de pyridine

Table des matières

1.	Avant-propos	102
2.	Préambule : mécanismes de désoxygénation avec $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	102
2.1	Mécanisme de la désoxygénation de CO_2 avec $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	102
2.2	Mécanismes de la désoxygénation de PNO	107
3.	Cadre et axes d'étude	113
4.	Premier transfert électronique	114
4.1	Recherche d'interaction dans l'état fondamental	114
4.2	Identification de l'espèce absorbant le premier photon	114
4.3	Génération de l'état excité	115
4.4	Inhibition de l'état excité par interaction avec la DIPEA : formation d'un intermédiaire monoréduit	117
4.5	Décoordination du ligand apical Cl^- en présence d'eau	121
4.6	Interaction de l'espèce monoréduite avec le substrat PNO	124
5.	Devenir de l'espèce monoréduite : formation d'un intermédiaire diréduit	137
5.1	Preuve de la formation d'un intermédiaire diréduit (2ERS)	137
5.2	Etude en LFP de la dégradation de l'espèce diréduite générée en présence d'eau	139
5.3	Recherche d'une interaction entre l'intermédiaire diréduit et PNO : expériences stœchiométriques suivies par spectroscopie RMN ^1H et UV-visible	143
5.4	Le complexe diréduit 2ERS n'est pas la principale espèce active	149
6.	Conclusion	150

1. Avant-propos

La plupart des résultats présentés ici ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration avec le Dr Annamaria Quaranta du Laboratoire des Mécanismes Fondamentaux de la Bioénergétique au CEA de Saclay. Ces résultats incluent en particulier les analyses en photolyse éclair (LFP) et les analyses de photoaccumulation suivie par spectroscopie UV-visible ou IR. En annexe sont disponibles :

- le principe de la photolyse éclair dans une version simplifiée (annexe I, p. 185) ;
- des tables regroupant les signatures spectrales et les structures des principaux complexes dont il sera question dans ce chapitre (annexe II, p. 188).

2. Préambule : mécanismes de désoxygénation avec $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$

2.1 Mécanisme de la désoxygénation de CO_2 avec $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$

Depuis la publication en 1983 des capacités de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ à photocatalyser la réduction de CO_2 en CO ,¹ le mécanisme de cette réaction n'a eu de cesse d'être étudié, débattu, raffiné par la communauté. Ici, nous nous proposons d'établir une synthèse des résultats obtenus en quarante ans de recherches. Des points d'attention seront portés sur l'identité de l'espèce active, l'origine de chacun des deux électrons nécessaires à la réduction, le mode de transfert des protons et enfin, la nature de l'étape cinétiquement déterminante.

Le mécanisme de cette réaction photocatalytique et électrocatalytique a été étudié conjointement par des groupes spécialisés en photocatalyse, en photophysique, en électrochimie et en modélisation moléculaire. Un regard actuel sur la collection de résultats obtenus permet de juger que s'ils se complètent le plus souvent, il peut arriver que des parallèles ne soient pas pertinents entre les différentes méthodes utilisées ; des résultats obtenus en électrochimie peuvent ne pas être

transposables au mécanisme photocatalytique. Nous nous efforcerons de mettre en exergue ces particularités.

Trois types de mécanismes, que nous classerons suivant la nature de l'espèce active présumée et que nous noterons A, B et C, émergent de la littérature qui abonde sur le sujet. Dès 1985, le groupe de Sullivan soulève le dilemme qui mobilisera la communauté pour les quarante années suivantes, à savoir le degré de réduction de l'espèce catalytiquement active pour la réduction de CO₂.² L'accumulation d'un ou deux électrons sur le catalyseur est en effet rendue possible par la délocalisation dans le système π du ligand bipyridine : les espèces résultantes sont soit un intermédiaire monoréduit de type [Re^I(bpy^{•-})(CO)₃(L)], soit un complexe diréduit [Re⁰(bpy)(CO)₃]⁻. Deux mécanismes sont esquissés, proposant l'addition de CO₂ sur le monoréduit (mécanisme A) et sur le diréduit (mécanisme B) respectivement. Un complexe binucléaire [Re^I(4,4'-dmb)(CO)₃]₂(CO₂) a également pu être proposé comme espèce active (mécanisme C) mais ce type de mécanisme est plutôt marginal dans les publications récentes.

2.1.1 Mécanisme de type A : espèce active monoréduite

Nous regroupons ici les mécanismes proposant comme espèce active un intermédiaire monoréduit de type [Re^I(bpy)(CO)₃(L)][•] (ou [Re^I(bpy)(CO)₃(X)]^{•-}) avec un ligand apical qui peut être en particulier : une molécule de solvant, une molécule de triéthanolamine lorsqu'elle est utilisée comme donneur sacrificiel avec un solvant comme le DMF ou l'acétonitrile, ou encore un ligand X comme le carbonate (CH₂CH₂OH)₂N-CH₂CH₂OCOO⁻ (avec la TEOA comme donneur).³⁻⁵

Le premier électron est amené au complexe soit *via* une électrode en électrocatalyse soit par transfert électronique photoinduit en photocatalyse : [Re^I(bpy)(CO)₃Cl] absorbe un photon puis l'état excité ³MLCT ³[Re^{II}(bpy⁻)(CO)₃(Cl)]^{*} est réduit par une molécule de donneur, la TEA sur cet exemple (Schéma 34). L'électron célibataire est localisé sur le ligand bipyridine.⁶ L'espèce monoréduite résultante, nommée ici **1ERS-Cl**, perd son ligand chlorure apical pour laisser un site de coordination vacant.^{2,5} À ce stade, le radical [Re⁰(bpy)(CO)₃][•] (**1ERS**) peut compléter sa sphère de coordination *via* deux mécanismes : soit avec une molécule de solvant lorsque celui-ci est suffisamment coordonnant comme l'acétonitrile, soit par coordination de CO₂, soit par lente dimérisation pour donner [Re⁰(bpy)(CO)₃]₂ qui est instable sous irradiation visible et redonne [Re⁰(bpy)(CO)₃][•] (**1ERS**).^{2,4,5} Cependant, en électrocatalyse, le groupe de Kubiak a observé que

l'utilisation de complexes de rhénium avec des ligands bipyridines encombrés inhibait la dimérisation et a corrélé ces observations avec les meilleurs courants catalytiques observés : la dimérisation est bien une voie de désactivation en électrocatalyse.^{7,8}

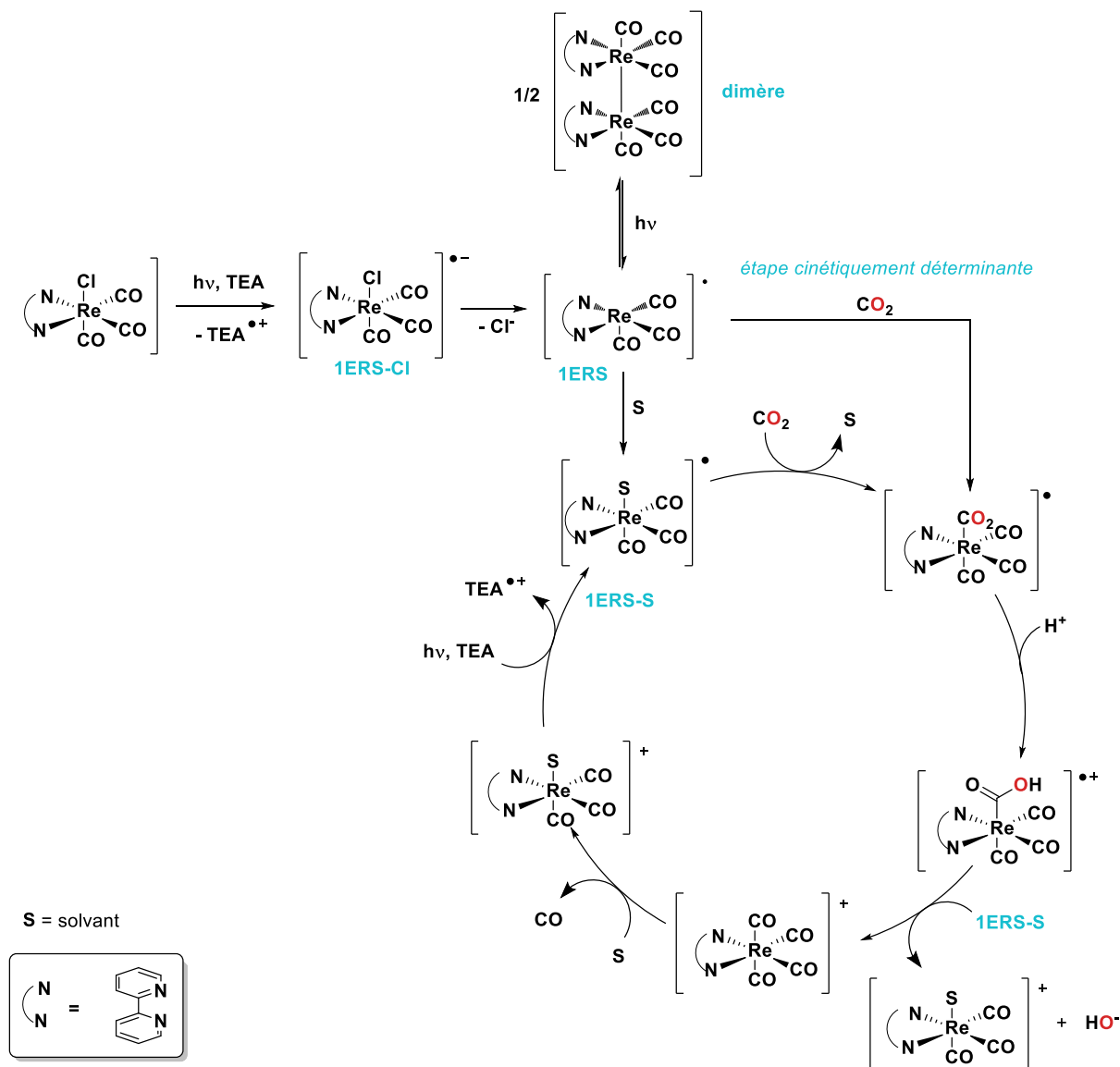


Schéma 34 : Mécanisme de type A de la réduction photocatalytique de CO₂ avec une espèce active monoréduite (1ERS).

Dans le cas du complexe [Re(4,4'-dmb)(CO)₃Cl], une molécule de solvant peut se coordonner sur le radical monoréduit pour donner un complexe solvate qui réagit lentement avec une molécule de CO₂ ($k_{\text{obs}} \approx 0,003 \text{ s}^{-1}$ dans le cas de [Re^I(4,4'-dmb)(CO)₃(THF)][•] sous 0,8 atm de CO₂).⁴ Une preuve de la formation de cet adduit au cours de la photocatalyse a été apportée par le groupe d'Inoue qui a identifié l'espèce [Re^{II}(4,4'-dmb)(CO)₃(CO₂)][•] lors du suivi en ligne par spectrométrie de masse des

produits photogénérés sous irradiation d'une solution catalytique contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(4,4'\text{-dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ en présence de TEA et de CO_2 .⁹ Une étude effectuée par le groupe de Schneider sur le cas de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ donne un effet isotopique cinétique $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ de 1,07 pour l'étape d'addition de CO_2 sur **1ERS** et la mise en relation avec des résultats obtenus par calculs DFT leur permet de conclure que l'addition de CO_2 sur le monoréduit $[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^{\bullet}$ (**1ERS**) est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme.¹⁰ Une protonation après la coordination de CO_2 donne le radical cation $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CO}_2\text{H})]^{\bullet+}$.¹⁰ Un deuxième électron est amené à cette espèce, provoquant le départ d'un ion hydroxyde pour donner $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_4]^+$. Le groupe d'Ishitani attribue l'origine de cet électron à un intermédiaire monoréduit accumulé en solution.¹¹ Un des ligands CO est ensuite substitué par une molécule de solvant pour régénérer un complexe solvate $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{S})]^+$. Cette espèce constitue le point de départ d'un nouveau cycle catalytique.

2.1.2 Mécanisme de type B : espèce active diréduite

Des études en électrocatalyse effectuées par le groupe de Kubiak désignent le diréduit $[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ comme espèce catalytiquement active.^{7,8,12} L'addition de CO_2 sur cet intermédiaire est rapide : $k = 12 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.¹³ La mesure d'un effet isotopique cinétique H/D de 1,8 lors de la réaction de $[\text{Re}^0(\text{dtbbpy})(\text{CO})_3]^-$ avec CO_2 en présence de $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ conduit Kubiak à proposer qu'un transfert de proton à l'adduit diréduit- CO_2 $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]^-$ est impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante.¹⁴ La protonation de l'acide métallo-carboxylique $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CO}_2\text{H})]$ résultant permet d'éliminer H_2O puis une nouvelle réduction labilise un ligand CO pour redonner l'espèce active $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$.

À présent, s'il est communément admis que cet intermédiaire diréduit est l'espèce responsable de l'activité catalytique pour la réduction de CO_2 en électrocatalyse, la transposition de ces résultats aux mécanismes photocatalytiques fait encore débat. En effet, alors que la génération du diréduit au moyen d'un potentiostat est *a priori* aisée, sa probabilité d'existence dans des conditions photocatalytiques a pu être contestée.¹⁰ L'accumulation d'électrons en photocatalyse est limitée notamment par l'absorption de photons, puisque les électrons sont amenés au complexe par transfert d'électron photoinduit le plus souvent. D'autres paramètres comme le potentiel d'oxydation du donneur d'électron sacrificiel utilisé ou de ses produits de dégradation peuvent entrer en jeu. Deux voies peuvent coexister en photocatalyse pour conduire à l'espèce diréduite $[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$: l'excitation d'une espèce monoréduite $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{L})]^{\bullet}$ absorbant autour de

500 nm suivie d'une inhibition réductrice par une molécule de donneur sacrificiel, ou la réduction d'une espèce $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{L})]^\bullet$ par un produit de dégradation suffisamment réducteur du donneur. Ainsi, l'espèce diréduite $[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ a été observée en 2019 par spectroscopie UV-visible en conditions photocatalytiques et a permis de justifier l'activité catalytique contre-intuitivement élevée lorsque la source était filtrée avec un passe-bas coupant à 450 nm : même si $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ absorbe peu ces longueurs d'onde, l'irradiation autour de 500 nm provoque l'excitation du monoréduit et favorise la génération du diréduit par transfert d'électron photoinduit.¹⁵ En 2021, Gotico, Aukauloo *et al.* rapportent la présence du complexe diréduit $[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ en photoaccumulation suivie par spectroscopie UV-visible et attribuent son origine à une réduction thermique de l'espèce monoréduite par le radical BI^\bullet issu de l'oxydation et de la déprotonation de BIH .¹⁶

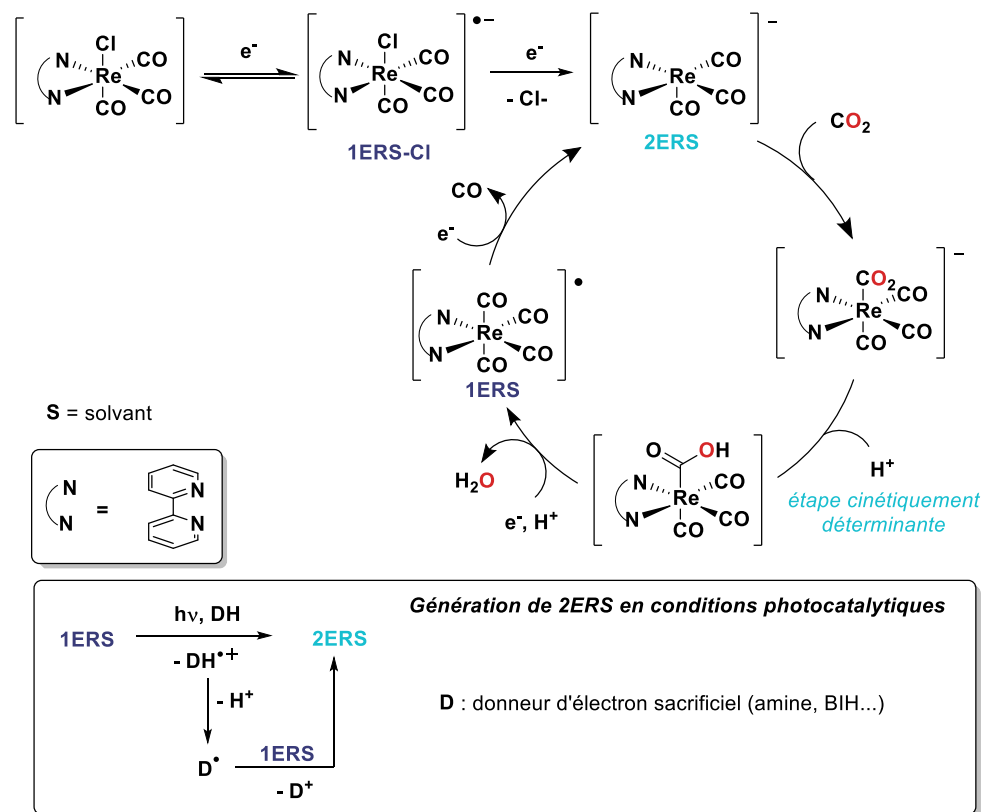


Schéma 35 : Mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de CO_2 avec une espèce active diréduite (2ERS). Les électrons représentés sont amenés soit par l'électrode en électrocatalyse, soit par transfert électronique photoinduit ou par une espèce suffisamment réductrice présente dans le milieu en photocatalyse.

2.1.3 Mécanisme de type C : espèce active monoréduite binucléaire

En photocatalyse, le monoréduit solvate proposé dans le mécanisme A peut réagir avec une molécule de CO₂ sous irradiation pour former un complexe binucléaire présentant un ligand CO₂ pontant [Re(4,4'-dmb)(CO)₃]₂(μ²-CO₂).⁴ Ce complexe peut également être produit par irradiation sous CO₂ de l'acide métallocarboxylique [Re(4,4'-dmb)(CO)₃(COOH)], autre intermédiaire suspecté dans le mécanisme.¹⁷ Le complexe binucléaire [Re(4,4'-dmb)(CO)₃]₂(μ²-CO₂) peut réagir avec une autre molécule de CO₂ pour conduire formellement à la dismutation de CO₂ en CO et CO₃²⁻, accélérée sous irradiation (Schéma 36). Ce mécanisme est aujourd'hui délaissé au profit des mécanismes A et B.^{15,18}

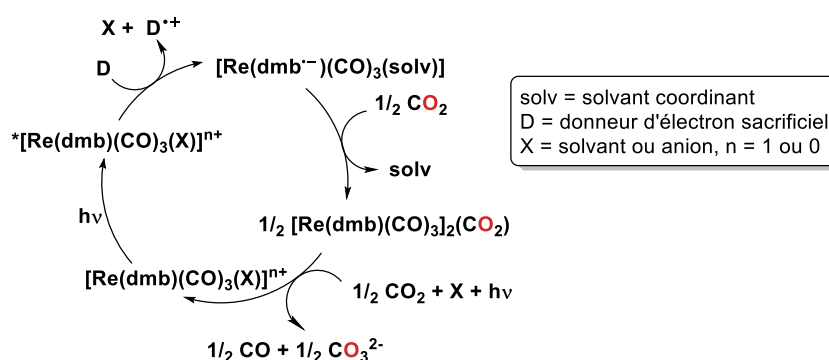


Schéma 36 : Mécanisme de type C : dismutation réductrice de CO₂ avec une espèce active binucléaire.

Accentuons à présent le constat suivant : le mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de CO₂ est extrêmement sensible aux conditions utilisées (longueur d'onde et intensité d'irradiation, choix et concentration du donneur, choix du solvant, variations structurelles et concentration du photocatalyseur). En outre, il est tout à fait envisageable que plusieurs mécanismes soient concomitants et l'identification du mécanisme prépondérant peut se heurter à un manque de contrôle fin des conditions d'irradiation ou encore aux modifications apportées au système (concentrations des espèces par exemple), parfois nécessaires lors du passage de la catalyse à l'analyse.

2.2 Mécanismes de la désoxygénation de PNO

Diverses méthodes photochimiques ont été développées pour désoxygéner les oxydes de pyridine. Nous présenterons ici les mécanismes proposés pour ces méthodes lorsqu'ils ont été étudiés. Ces mécanismes peuvent être regroupés en trois grandes catégories : ceux qui font intervenir l'état excité de PNO, soit par photosensibilisation directe soit par irradiation d'un complexe à

transfert de charge avec PNO (partie 2.2.1) ; ceux qui font intervenir une étape de protonation de PNO suivie du transfert électronique d'une espèce préalablement réduite par transfert d'électron photoinduit (partie 2.2.2) ; ceux dans lesquels PNO est réduit par l'état excité d'un photosensibilisateur (partie 2.2.3).

2.2.1 Désoxygénation de PNO *via* son état excité.

Une méthode sans catalyseur efficace sur les oxydes de pyridine appauvris développée par le groupe de Wangelin utilise l'ester de Hantzsch comme réducteur stœchiométrique sous irradiation avec des LED bleues ($\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$).¹⁹ L'observation d'un déplacement bathochrome dans le spectre UV-visible de l'ester de Hantzsch à l'ajout d'oxyde de 4-phénylpyridine sous-tend l'hypothèse de la formation d'un complexe à transfert de charge entre ces deux espèces dans leur état fondamental. Deux structures sont proposées pour un tel complexe, l'une pi-empilée, l'autre avec l'ester de Hantzsch jouant un rôle de donneur d'hydrogène et l'oxyde de pyridine, un rôle d'accepteur (Schéma 37). L'irradiation de ce complexe provoque un transfert électronique de l'ester de Hantzsch à l'oxyde de pyridine. La suite du mécanisme n'est pas détaillée.

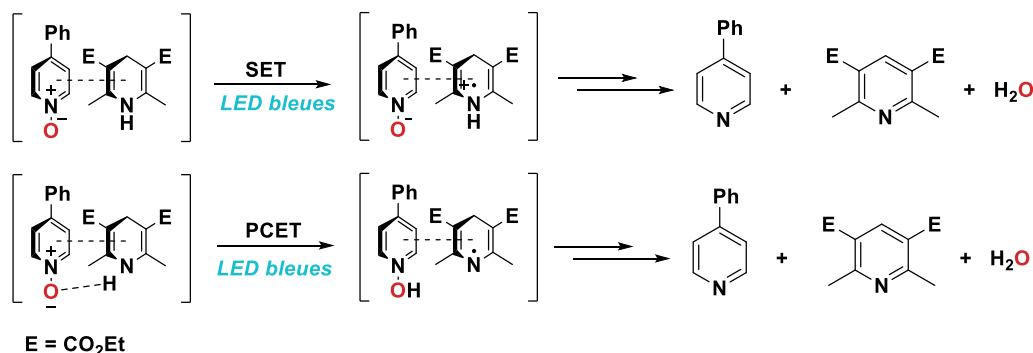


Schéma 37 : Formation d'un complexe à transfert de charge proposée pour justifier la réactivité observée en désoxygénation des oxydes de pyridine par le groupe de Wangelin.¹⁹

Une autre méthode sans métaux développée par Grimaud et Lakhdar utilise un oxyde de phospholane en quantité catalytique ainsi qu'un silane comme réducteur sous irradiation avec des LED bleues ($\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$).²⁰ L'étude mécanistique a été réalisée sur un substrat appauvri en électrons, l'oxyde de 4-cyanopyridine (CN-PNO) qui absorbe légèrement dans le visible. Ici, la mise en présence de l'oxyde de pyridine et du phospholane ne provoque pas de déplacement bathochrome : aucun complexe à transfert de charge n'est impliqué dans le mécanisme. La photosensibilisation de CN-PNO constitue la première étape du mécanisme. Deux possibilités sont

alors envisagées : l'isomérisation de **CN-PNO*** ou un transfert monoélectronique du phospholane à **CN-PNO***. Le mécanisme le plus probable sur la base des résultats obtenus et des calculs réalisés en DFT et TD-DFT repose sur la formation de l'oxaziridine depuis l'état excité **CN-PNO***. Ce type de transformation a été observé par le groupe de Tokumura en 1980 sous irradiation d'un oxyde de phénanthridine dans l'UV.²¹ Ensuite, le phospholane vient abstraire l'oxygène de l'oxaziridine instable pour donner la 4-cyanopyridine et l'oxyde de phospholane. Ce dernier est réduit par le silane pour compléter le cyclage redox P(III)/P(V).

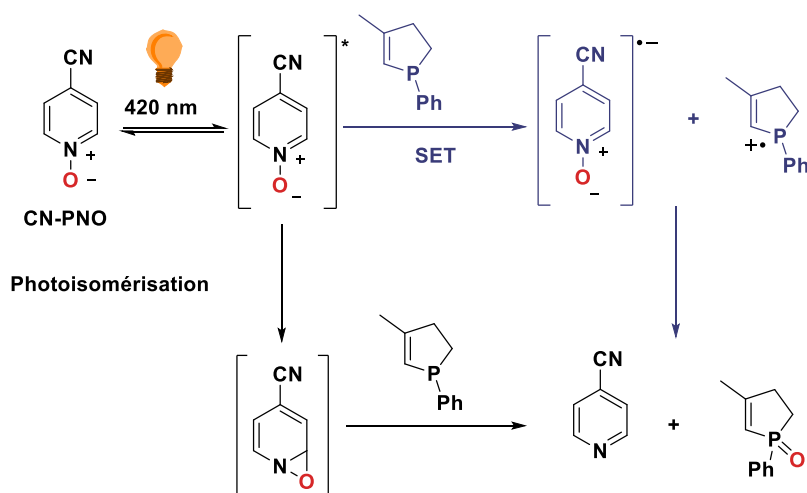


Schéma 38 : Mécanismes proposés par Lakhdar et Grimaud pour expliquer la désoxygénation de l'oxyde de 4-cyanopyridine (**CN-PNO**).²⁰

2.2.2 Mécanismes impliquant la réduction monoélectronique de PNO par transfert d'électron photoinduit

Une procédure non catalytique développée par le groupe de Fukuhara en 2005 permet de désoxygéner PNO par irradiation UV de la 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH) ($\lambda > 290$ nm) avec co-production de radicaux hydroxyles.²² Le mécanisme proposé repose sur l'excitation de la BNAH, inhibée par PNO *via* un transfert monoélectronique ($E^{\circ}_{\text{ox}}(\text{BNAH}^*) = -2,65$ V/ECS et $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{PNO}) = -2,30$ V/ECS). Le radical BNAH^{•+} transfère un proton au radical anion PNO^{•-} puis l'espèce PNOH[•] résultante perd un radical OH[•] pour conduire à la pyridine. La production de radicaux OH[•] est attestée par l'oxydation de l'acide salicylique lorsque celui-ci est ajouté au milieu réactionnel.

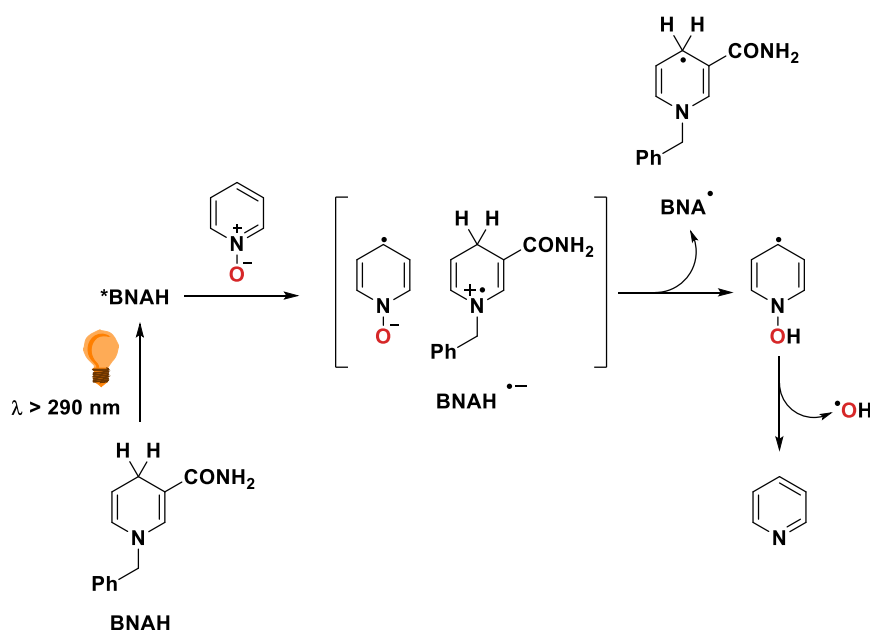


Schéma 39 : Mécanisme de la désoxygénation photosensibilisée de PNO par BNAH proposé par le groupe de Fukuzumi.²²

2.2.3 Mécanismes reposant sur la protonation de PNO suivie d'une réduction monoélectronique par un photocatalyseur réduit

Le groupe de Lee a développé deux méthodologies de réduction des oxydes de pyridine avec un photocatalyseur à l'iridium sous irradiation avec des LED bleues (452 nm).^{23,24} La première, publiée en 2018, utilise l'hydrazine comme donneur d'électrons et de protons. Le mécanisme n'est pas exemplifié avec les oxydes de pyridine mais avec l'oxyde de quinoléine (QNO) et le catalyseur au ruthénium [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (Schéma 40). L'irradiation du complexe de ruthénium génère son état excité, inhibé par un transfert monoélectronique de l'hydrazine. Le radical hydrazinyle transfère un hydrogène à QNO qui peut ensuite réagir avec le complexe de ruthénium réduit pour donner le radical quinoléinyle et un ion hydroxyde *via* une fragmentation réductrice de la liaison N–O. Ce radical est protoné par le radical aminyle pour donner le diimide H₂N₂ et l'ion quinoléinium qui est enfin déprotoné par HO⁻ pour donner H₂O et la quinoléine.

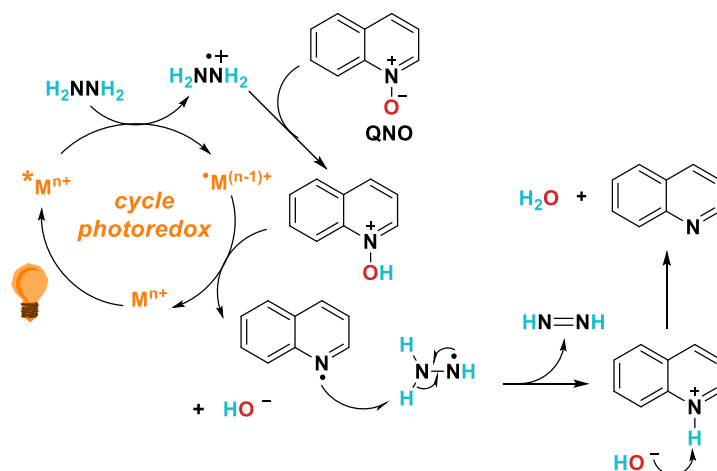


Schéma 40 : Mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de l'oxyde de quinoléine proposé par le groupe de Lee.²³

Une deuxième méthode publiée en 2021 propose plusieurs dérivés d'ester de Hantzsch comme réducteurs sacrificiels pour réduire PNO et QNO avec le photocatalyseur à l'iridium $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$.²⁴ L'étude mécanistique a été ici aussi réalisée sur QNO avec le catalyseur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$. Deux événements de photosensibilisation sont nécessaires pour commencer le cycle proposé : d'une part, l'excitation du photocatalyseur, d'autre part, l'excitation de l'ester de Hantzsch pour induire un transfert de proton à l'oxyde de quinoléine. La base conjuguée de l'ester de Hantzsch peut ensuite transférer un électron au complexe de ruthénium excité. Ce complexe réduit est jugé suffisamment réducteur pour transférer un électron à l'ion hydroxyquinoléinium, provoquant le départ de HO^- . Le radical hydroxyquinoléinyle abstrait ensuite un hydrogène du radical issu de l'ester de Hantzsch, pour fournir l'ion quinoléinium. La déprotonation de cet ion par HO^- conduit aux produits. Les supports mécanistiques fournis sont :

- un faible effet isotopique cinétique de 1,3 lorsque la réaction est effectuée avec un ester de Hantzsch deutéré, suggérant que le transfert d'hydrogène n'est pas cinétiquement déterminant ;
- la suppression des produits lorsque la réaction est effectuée en présence de l'inhibiteur de radicaux galvinoxyl, suggérant un mécanisme radicalaire ;
- l'absence d'inhibition de la phosphorescence de $^3([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+})^*$ en présence d'ester de Hantzsch, confirmant qu'un transfert d'électron photoinduit n'est pas envisageable avec la forme acide de celui-ci ;

- les indices d'un adduit en RMN ^1H entre QNO et l'ester de Hantzsch, suggérant la possibilité d'un transfert de proton photoinduit.

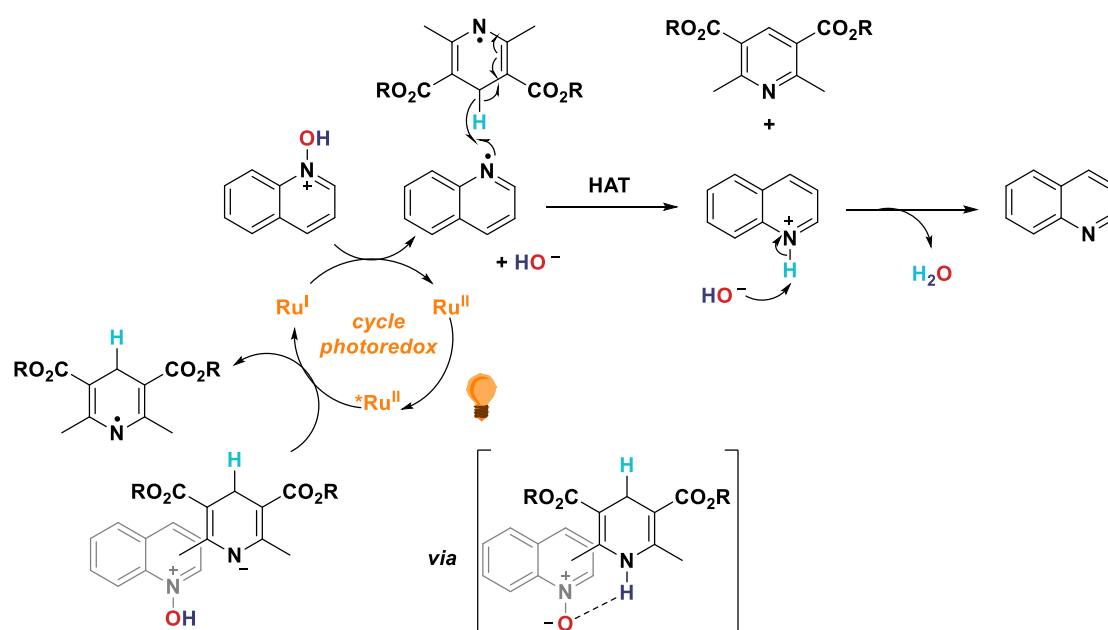


Schéma 41 : Mécanisme de la désoxygénation des oxydes d'azote hétéroaromatiques avec un photocatalyseur au ruthénium et un dérivé d'ester de Hantzsch.

2.2.4 Transfert stœchiométrique d'oxygène de PNO à un complexe métallique

À ce stade de l'exposé, toutes les méthodologies catalysées par des complexes de métaux de transition font intervenir un transfert d'électron par sphère externe à PNO. D'autres méthodes non photochimiques et non catalytiques existent (Schéma 42), que nous prenons le temps de présenter ici car elles décrivent un événement de coordination à un centre métallique qui pourra être pertinent lors des discussions mécanistiques à venir. Le groupe de Brown a ainsi publié en 2012 le transfert d'oxygène en sphère interne d'un oxyde de pyridine à un complexe d'oxomolybdène (VI).²⁵ Ici, un complexe catécholate-Mo(VI)-PNO est fragmenté sous chauffage à 70 °C pour donner la pyridine, de la benzoquinone issue de l'oxydation du catécholate et un oxyde de Mo(VI) qui précipite. Le molybdène ne change pas de degré d'oxydation formel : la réduction de PNO s'effectue au moyen d'un flux d'électrons du catécholate à la liaison N–O. Certains complexes d'uranium (II) ou de thorium (II) à ligand bipyridine réduit peuvent également abstraire l'oxygène d'un oxyde de pyridine pour former un complexe oxo en relarguant la bipyridine, sans qu'il ait pu être prouvé que le ligand joue un rôle direct dans le transfert d'oxygène ou bien serve seulement à réduire le métal préalablement (Schéma 42).^{26,27}

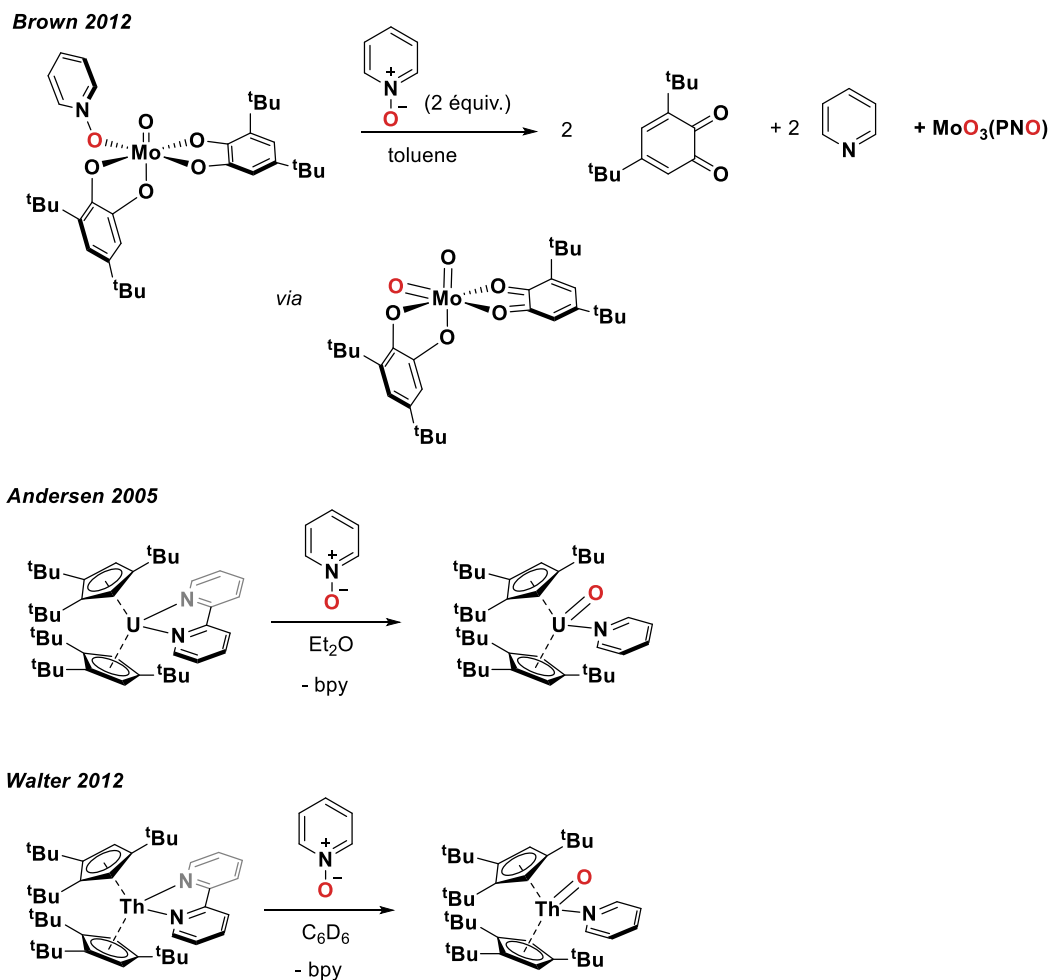


Schéma 42 : Réactions stœchiométriques de PNO avec des complexes métalliques.²⁵⁻²⁷

3. Cadre et axes d'étude

Nous avons fait le choix d'étudier le mécanisme de la désoxygénation de PNO avec le photocatalyseur $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, car les descriptions dans la littérature des formes excitées ou réduites de ce complexe chlorure et de ses analogues (solvates, hydroxy) sont plus abondantes que pour les autres formes avec bipyridine substituée.

Les questions principales qui ont guidé notre étude ont été les suivantes :

- Combien d'électrons faut-il accumuler sur le catalyseur pour réduire le substrat ? En d'autres termes, l'espèce active est-elle monoréduite ou diréduite ?

- Comment les électrons sont-ils transférés du catalyseur au substrat ? Par sphère externe ou sphère interne ? Quelles sont les espèces qui fournissent les deux électrons nécessaires à la réduction ?
- Comment les protons sont-ils transférés au substrat ? Comment expliquer l'influence de l'eau dans la réaction ?
- A quel stade se déroule l'étape de rupture de la liaison N-O ? Quelles sont les conditions nécessaires pour cette étape ?
- Quelle est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme ?

4. Premier transfert électronique

4.1 Recherche d'interaction dans l'état fondamental

L'ajout de PNO à une solution de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ dans l'acétonitrile ne modifie pas l'absorbance de la solution à 370 nm, maximum d'absorption du complexe. Plusieurs conclusions en découlent : un adduit entre $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et PNO dans l'état fondamental est improbable ; en outre, le ligand chlorure n'est pas déplacé par PNO. Ce dernier élément n'est pas étonnant : dans un cas proche, le groupe de Love n'a pas observé de déplacement du chlorure par l'oxyde de pyridine, malgré la possibilité de stabilisation entropique par effet chélate avec le complexe de rhénium (I) bisoxazoline représenté dans le Schéma 43.²⁸

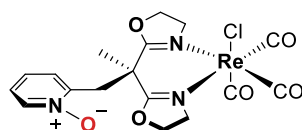


Schéma 43 : Complexe de rhénium (I) bisoxazoline synthétisé par le groupe de Love.²⁸

4.2 Identification de l'espèce absorbant le premier photon

Parmi les différents chemins mécanistiques envisageables, il est possible d'en écarter certains d'emblée. Par exemple, comme PNO n'absorbe pas à la longueur d'onde d'irradiation de photocatalyse (440 nm), nous ne considérerons pas l'éventualité d'une excitation directe de PNO

dans le mécanisme. Le photocatalyseur $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ est la seule espèce qui absorbe à 440 nm. Son spectre d'absorption n'est pas modifié en présence de PNO, ce qui suggère qu'il n'y a pas d'interactions entre le catalyseur et le substrat dans l'état fondamental.

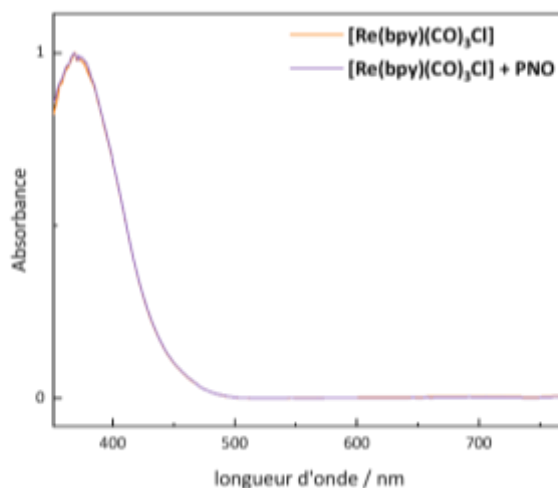


Figure 25 : Spectres d'absorption normalisés de $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ seul et en présence de PNO (167 mM) dans l'acétonitrile.

4.3 Génération de l'état excité

En LFP, l'irradiation par un flash laser à 420 nm d'une solution contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ dans l'acétonitrile permet de générer l'état triplet $^3[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]^*$. Son spectre d'émission présente un maximum à 615 nm et son temps de vie d'émission vaut 35 ns, ce qui est proche de la valeur de 25 ns reportée dans la littérature (Figure 26).⁵ Le spectre d'émission de l'état excité $^3[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]^*$ présente deux maxima d'absorption à 375 nm et 450 nm (Figure 26). La génération de l'état excité n'est pas affectée par la présence de PNO dans l'échantillon. Aucun exciplexe entre $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et PNO n'a pu être mis en évidence (Figure 27).

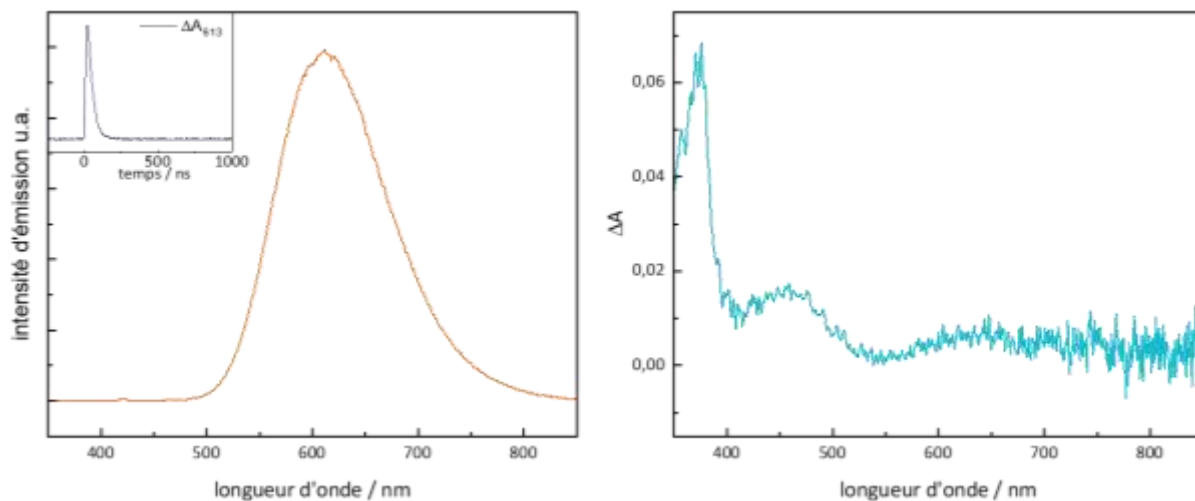


Figure 26: Gauche : spectre d'émission de l'état excité de $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ pris 20 ns après excitation à 420 nm – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ ($420 \mu M$), acétonitrile, argon. Encart gauche : Décroissance de l'émission à 610 nm. Droite : Spectre d'absorption de l'état excité pris 20 ns après excitation à 420 nm – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ ($420 \mu M$), acétonitrile, argon.

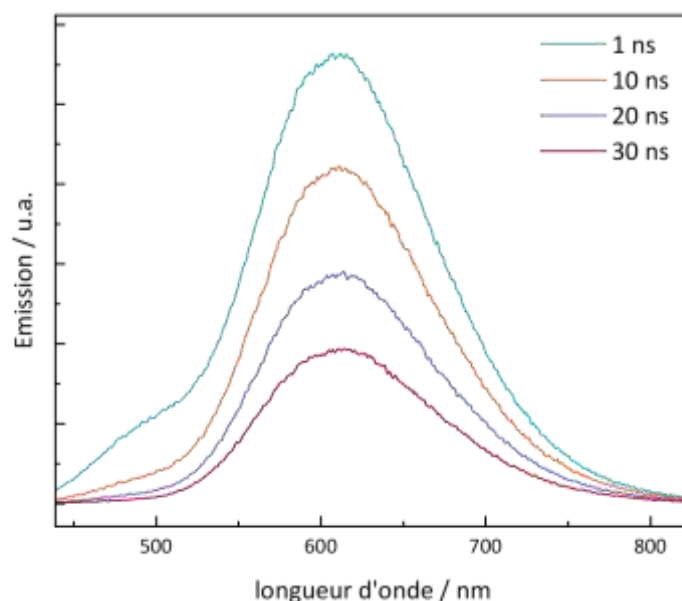


Figure 27 : Spectre d'émission de $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ en présence de PNO –conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ ($420 \mu M$), PNO ($200 mM$), acétonitrile, argon, excitation à $420 nm$.

4.4 Inhibition de l'état excité par interaction avec la DIPEA : formation d'un intermédiaire monoréduit

4.4.1 Etude d'extinction de luminescence de Stern-Volmer

La phosphorescence de $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ a été étudiée en présence de concentrations différentes de DIPEA (Figure 28). La phosphorescence de $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ est inhibée par la DIPEA avec une constante de vitesse k_q que l'on détermine à l'aide de l'équation de Stern-Volmer (1) :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \tau_0 k_q [DIPEA] \quad (1)$$

Où I_0 représente l'intensité d'émission de $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ à $615 nm$ sans DIPEA, I représente l'intensité d'émission de $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ à $615 nm$ en présence de DIPEA, τ_0 représente le temps de vie de $^3[Re^{II}(bpy^{\bullet-})(CO)_3Cl]^*$ en l'absence de DIPEA.

Dans nos conditions, τ_0 vaut $35 ns$, donc la constante d'extinction k_q vaut $2,2 \times 10^8 M^{-1}.s^{-1}$. Cette valeur est proche de la vitesse de diffusion dans l'acétonitrile qui est de l'ordre de $10^{10} M^{-1}.s^{-1}$ pour une molécule de cette taille.²⁹

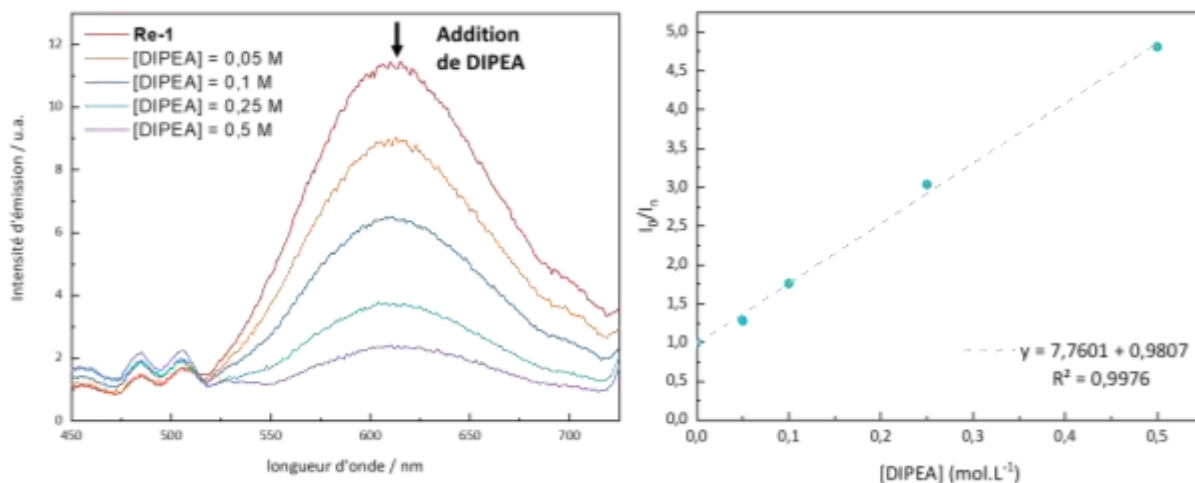


Figure 28 : Gauche : évolution du spectre d'émission de $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ à l'ajout de différentes concentrations de DIPEA – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ (1 mM), DIPEA, acétonitrile. Droite : graphe de Stern-Volmer : inhibition de la luminescence de $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ par DIPEA.

4.4.2 Génération d'une espèce de rhénium monoréduite

L'étude en LFP d'une solution contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ et DIPEA dans l'acétonitrile montre la présence 40 ns après le flash d'une nouvelle espèce absorbant à 360 nm et 505 nm (Figure 29). Ces signaux correspondent à ceux d'une espèce monoréduite $[Re^I(bpy^{\bullet-})(CO)_3Cl]$ nommée ici **1ERS-Cl**.⁵ La présence de l'électron supplémentaire dans le ligand bipyridine est responsable de la bande d'absorption à 505 nm.^{4,30,31} L'émission observée sans DIPEA (Figure 26) n'est pas observée en présence d'1 M de DIPEA. L'étude de la cinétique d'absorption à 505 nm, où **1ERS-Cl** présente un maximum d'absorption ($\Delta\epsilon(505) = 5700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), montre deux phases de croissance : une phase A très rapide et non résolue générant 9 μM de **1ERS-Cl** et une phase B lente ($\tau = 950 \text{ ns}$) générant 6 μM de **1ERS-Cl**. La première phase est attribuée au transfert d'électron de la DIPEA à l'état excité $^3[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]^*$: c'est l'événement qui a été étudié lors de l'étude d'extinction de luminescence (partie 4.4.1). L'équation de Rehm-Weller (2) permet de calculer le potentiel de réduction de l'état excité :

$$E(^3[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]^*/\mathbf{1ERS-Cl}) = +1,15 \text{ V/ECS} \quad (2)$$

Le transfert d'électron de la DIPEA à $^3[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]^*$ est donc thermodynamiquement favorisé puisque $E(\text{DIPEA}^{\bullet-}/\text{DIPEA}) = +0,72 \text{ V/ECS}$.

La deuxième phase de croissance (phase B) est attribuée à la réduction d'une molécule de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ dans son état fondamental par un radical issu de la dégradation de DIPEA après avoir transféré un électron et été déprotonée par une autre molécule de DIPEA (Schéma 44). La concentration en $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ vaut $240 \mu\text{M}$, grande devant la concentration de $\text{DIPEA}^{\bullet+}$ (environ $9 \mu\text{M}$), justifiant l'approximation d'un pseudo-premier ordre. La constante de vitesse pour la deuxième phase de croissance vaut alors $k = 4,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui indique que cette étape aussi est limitée par la diffusion. L'absence de déclin de l'absorption différentielle à 505 nm sur des temps de l'ordre de 1 ms suggère que ces deux transferts d'électron sont irréversibles (Figure 30).

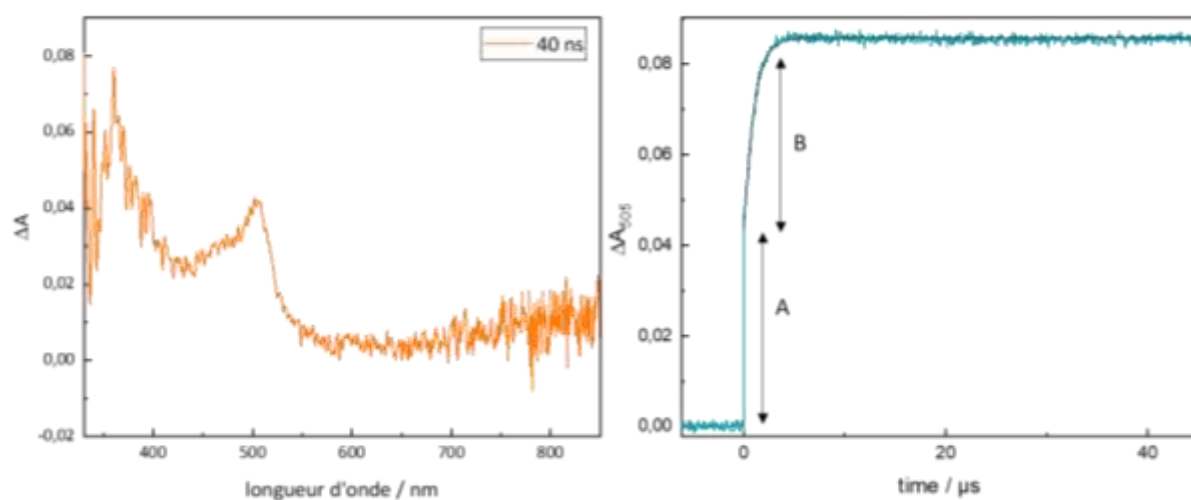


Figure 29: Gauche : spectre d'absorption différentielle enregistré 40 ns après excitation à 420 nm – conditions : $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ($420 \mu\text{M}$), DIPEA (1 M), acétonitrile, argon. Droite : évolution de l'absorption transitoire à

505 nm sur 50 μ s après excitation à 420 nm d'une solution contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ en présence de DIPEA – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ (240 μ M), DIPEA (1 M), acétonitrile, argon.

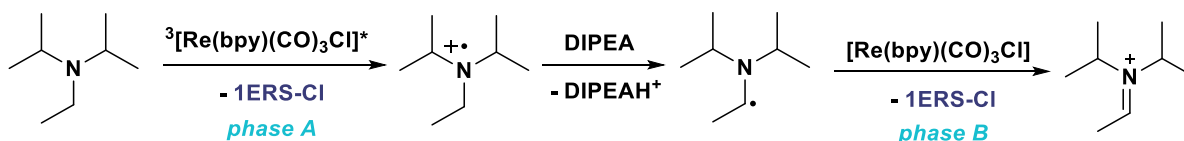


Schéma 44 : Voie de dégradation de la DIPEA dans les conditions d'analyse.

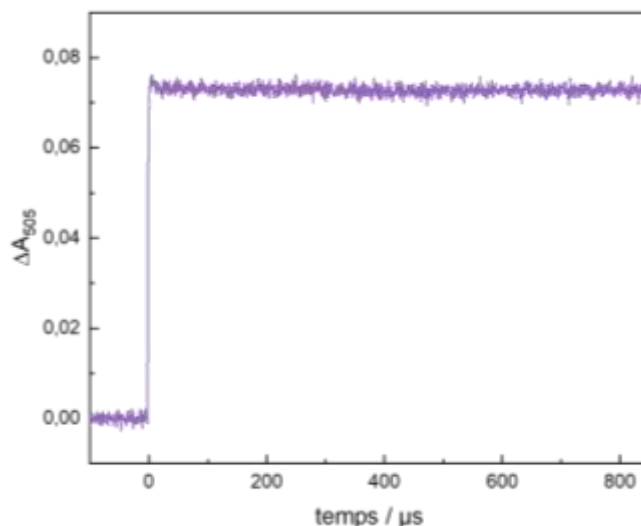


Figure 30: Évolution de l'absorption transitoire à 505 nm sur 1 ms après excitation à 420 nm d'une solution contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ en présence de DIPEA – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ (420 μ M), DIPEA (1 M), acétonitrile, argon.

4.4.3 Influence de la présence de PNO sur la formation du monoréduit

L'addition de PNO dans des concentrations 4 à 500 fois plus élevées que celle de $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ n'affecte ni l'allure du spectre d'absorption différentielle ni la cinétique de formation de **1ERS-Cl** (Figure 31). La formation de **1ERS-Cl** n'est pas perturbée par la présence de PNO. En outre, cette espèce monoréduite ne semble pas interagir avec PNO sur 10 μ s comme l'indique l'absence de déclin de l'absorption transitoire à 505 nm sur cette échelle de temps (Figure 31). D'autres étapes sont donc nécessaires pour que le complexe de rhénium interagisse avec PNO, la première réduction n'est pas suffisante.

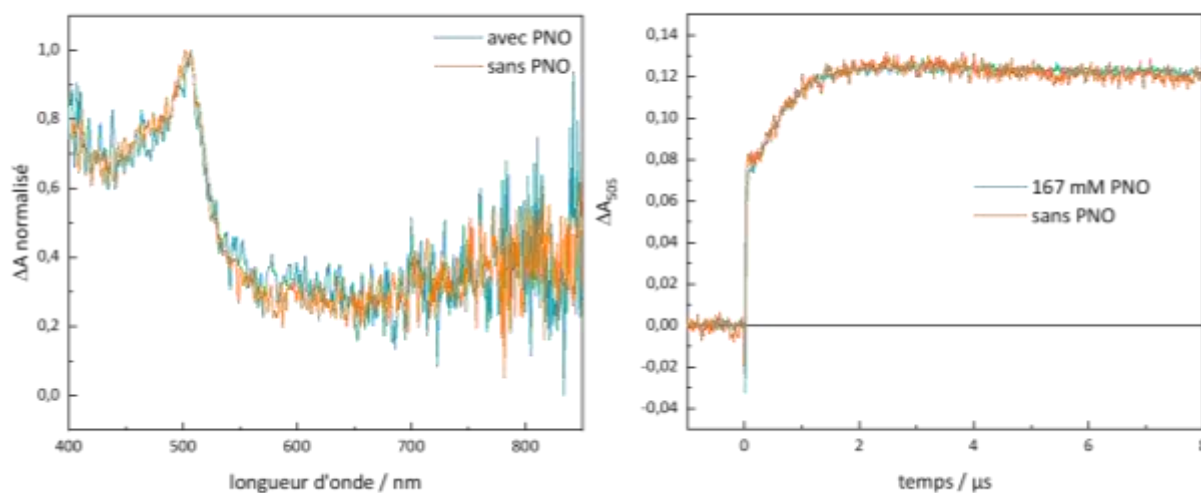


Figure 31 : Gauche : spectres d'absorption transitoire normalisés enregistrés 40 ns après excitation à 420 nm – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ (240 μM), DIPEA (1 M), acétonitrile, argon, le cas échéant : PNO (167 mM). Droite : évolution de l'absorption transitoire normalisée à 505 nm après excitation à 420 nm d'une solution contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ et DIPEA en présence ou non de PNO – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ (240 μM), DIPEA (1 M), acétonitrile, argon, le cas échéant : PNO (167 mM). Devenir de l'espèce monoréduite : interaction avec le substrat

4.5 Décoordination du ligand apical Cl^- en présence d'eau

L'étude en LFP d'un échantillon contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ en présence de DIPEA montre une absorption stable à 505 nm sur 1 ms après le flash (Figure 32). En revanche, après l'ajout d'eau dans l'échantillon, l'absorption transitoire décroît en deux temps : une phase décroissante accentuée en présence de concentrations en eau élevées, suivie d'un déclin modéré de l'absorption sur 1 ms, présageant des produits plus stables sur cette échelle de temps. Le premier phénomène de décroissance est reporté dans la littérature et a été attribué à la décoordination du ligand apical Cl^- , remplacé par une molécule d'acétonitrile.^{4,5} L'instabilité du monoréduit **1ERS-Cl** avait été constatée par le groupe d'Ishitani dans le DMF, où la perte rapide du ligand Cl^- permettait de justifier la facilité de coordination de CO_2 au rhénium et par conséquent la bonne activité de ce complexe en réduction de CO_2 .¹¹ La labilisation du ligand halogénure accélérée en présence d'eau est également connue en électroréduction du CO_2 avec des complexes de manganèse du type $[Mn^I(dtbbpy)(CO)_3Br]$ où elle est rationalisée par une facilitation de la solvolysse par liaison hydrogène entre l'eau et le ligand halogénure.³²

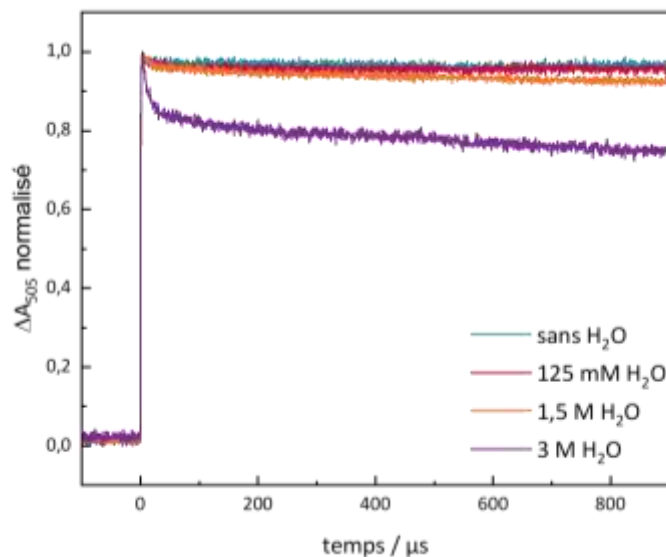


Figure 32: Évolution de l'absorption transitoire à 505 nm après excitation à 420 nm d'une solution contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$, DIPEA et diverses concentrations d'eau – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ ($420 \mu M$), DIPEA ($1 M$), acétonitrile, argon.

Des investigations ont été menées afin de confirmer l'identité de l'espèce produite après la première phase de décroissance de l'absorption transitoire à 505 nm. Un spectre d'absorption transitoire réalisé sur l'échantillon contenant 3 M d'eau enregistré 20 μs après le flash présente un maximum d'absorption à 495 nm, décalé de 10 nm par rapport à la signature du complexe **1ERS-Cl** (Figure 33). L'étude de la cinétique d'absorption différentielle à 495 nm sur 30 μs de ce même échantillon montre un comportement en miroir par rapport au comportement observé à 505 nm (Figure 33) : la décroissance à 505 nm s'accompagne d'un phénomène de croissance d'absorption transitoire à 495 nm. Il est raisonnable d'avancer que l'espèce absorbant à 505 nm se dégrade pour former l'espèce qui absorbe à 495 nm. L'étude en LFP d'un échantillon contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3(MeCN)](PF_6)$ en présence de DIPEA et d'eau présente également un maximum d'absorption à 495 nm (Figure 34). Le produit formé au cours de la première phase de décroissance est donc le complexe monoréduit $[Re^I(bpy)(CO)_3(MeCN)]^{\bullet}$, noté **1ERS-MeCN**, qui se dégrade lentement au cours de la deuxième phase (Schéma 45).

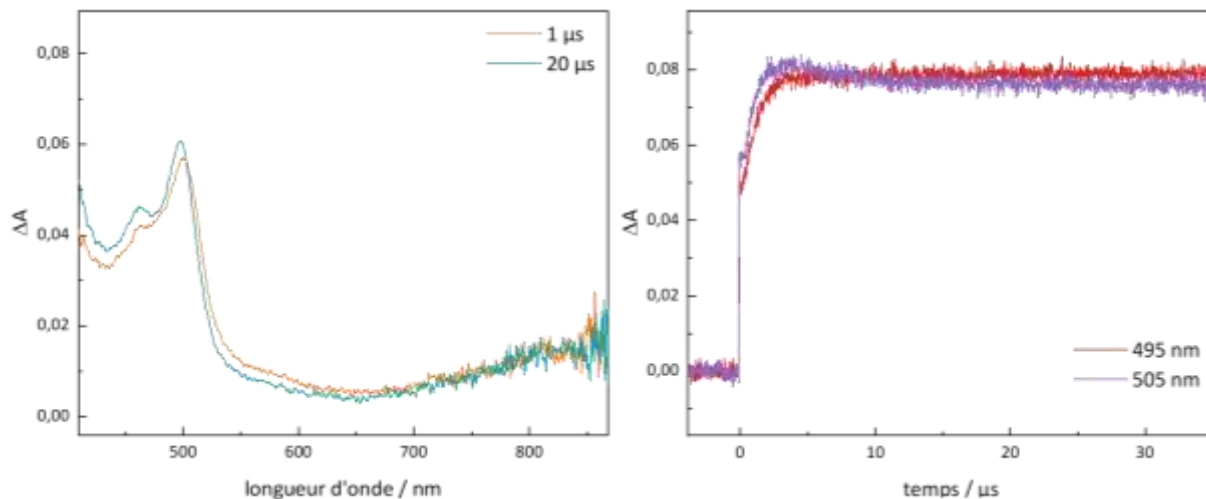


Figure 33 : Gauche : spectres d'absorption différentielle enregistrés à 1 μs et 20 μs de délai après excitation à 420 nm d'une solution contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, DIPEA en présence d'eau – conditions : $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (470 μM), DIPEA (1 M), H_2O (3 M), acétonitrile, argon. Droite : évolution de l'absorption transitoire à 505 nm et à 495 nm après excitation à 420 nm d'une solution contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et DIPEA en présence d'eau – conditions : $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (470 μM), DIPEA (1 M), H_2O (3 M), acétonitrile, argon.

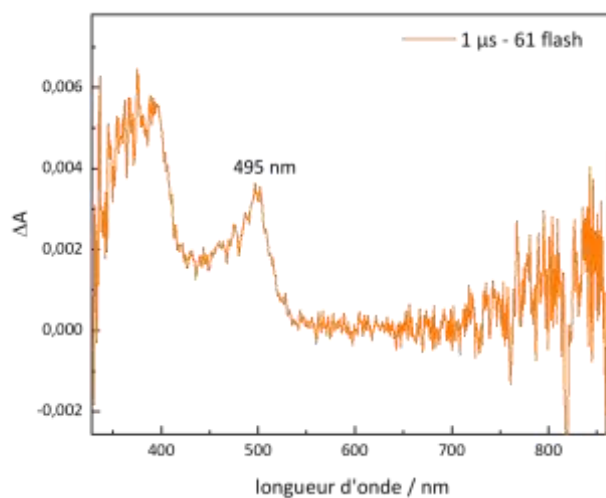


Figure 34 : Spectre d'absorption différentielle enregistré 1 μs après excitation à 420 nm d'une solution contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$, DIPEA en présence d'eau – conditions : $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$ (420 μM), DIPEA (1 M), H_2O (3 M), acétonitrile, argon.

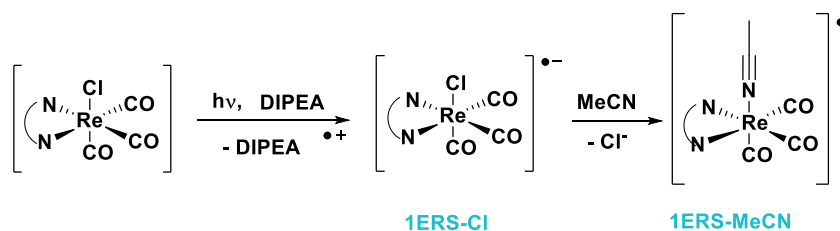


Schéma 45 : Décoordination du ligand chlorure pour donner le complexe monoréduit **1ERS-MeCN**.

4.6 Interaction de l'espèce monoréduite avec le substrat PNO

L'étude d'un échantillon préparé en boîte à gants contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, DIPEA et PNO dans l'acétonitrile anhydre montre une absorption transitoire relativement stable sur 1 s. (Figure 35). Cela semble indiquer que le monoréduit **1ERS-Cl** est relativement stable sur cette échelle de temps en présence de PNO et en l'absence d'eau.

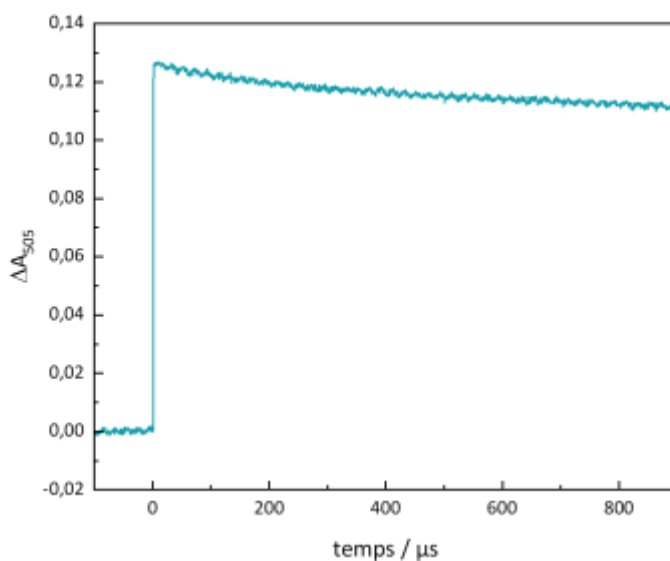


Figure 35 : Spectres d'absorption différentielle enregistrés à différents délais après excitation à 420 nm d'une solution contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, DIPEA et PNO – conditions : $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (470 μM), DIPEA (1 M), PNO (200 mM), acétonitrile anhydre, argon.

L'étude des cinétiques à 505 nm d'échantillons contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, DIPEA, H₂O et PNO à différentes concentrations montre cette fois une décroissance de l'absorption à 505 nm sur 1 s d'autant plus prononcée que la concentration en PNO est élevée, comme en témoignent les temps de demi-vie plus courts à concentration élevée (Figure 36, Tableau 9

Tableau 9). Cette observation témoigne d'une interaction entre le monoréduit et PNO. Les potentiels des couples mis en jeu dans l'interaction sont incompatibles avec l'hypothèse d'un transfert d'électron en sphère externe : $E([\text{Re}^I(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+/\mathbf{1ERS}\text{-MeCN}) = -1,20 \text{ V/ECS}$

Entrée	Concentration en PNO (mm)	Temps de demi-vie (ms)
1	167	230
2	280	152
3	500	97

tandis que $E(\text{PNO}/\text{PNO}\bullet^-) = -2,30 \text{ V/ECS}$.^{33,34} Par conséquent, nous postulons un transfert électronique en sphère interne, ce qui implique la substitution du ligand acétonitrile par une molécule de PNO. Les réflexions quant à la structure d'un tel complexe ainsi que les tentatives de caractérisation mises en œuvre seront détaillées en partie 4.6.1.

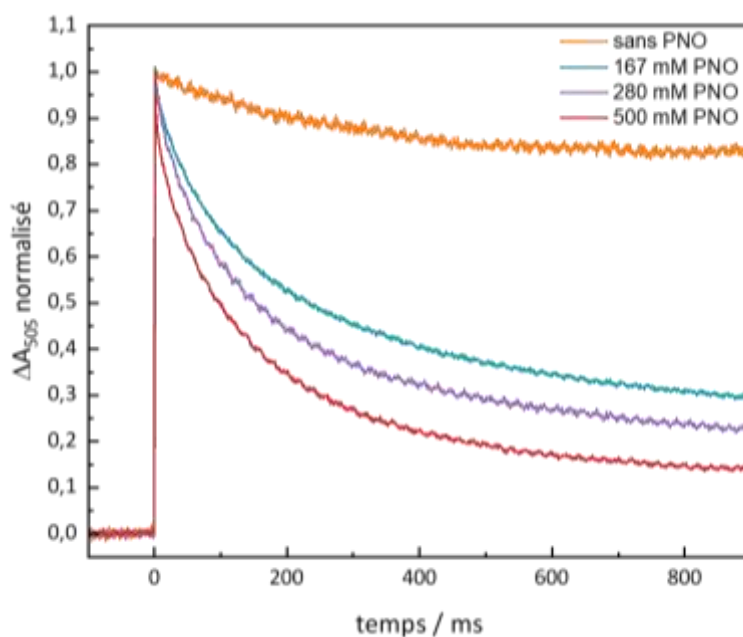


Figure 36 : Évolution de l'absorption transitoire à 505 nm après excitation à 420 nm de solutions contenant $[\text{Re}^I(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et DIPEA en présence d'eau et de différentes concentrations de PNO – conditions : $[\text{Re}^I(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (470 μM), DIPEA (1 M), H_2O (3 M), acétonitrile, argon.

Entrée	Concentration en PNO (mm)	Temps de demi-vie (ms)
1	167	230

2	280	152
3	500	97

Tableau 9 : Temps de demi-vie de **1ERS-MeCN** en fonction de la concentration de PNO. Les temps de demi-vie correspondent au temps nécessaire pour que l'intensité maximale du signal après le flash ait diminué de moitié.

Rôle de l'eau. L'absence de déclin de l'absorption différentielle à 505 nm lorsque l'analyse est réalisée en milieu anhydre témoigne du rôle essentiel de l'eau pour permettre l'interaction du monoréduit avec PNO. Plusieurs possibilités sont envisagées pour expliquer cet effet :

- (i) **Labilisation du chlorure.** Nous avons montré en partie 4.5 que l'eau facilite la décoordination du ligand Cl⁻ qui permet de générer le monoréduit solvate **1ERS-MeCN** après adduction d'une molécule d'acétonitrile. Des calculs DFT montrent que la coordination de PNO sur **1ERS-Cl** est légèrement endothermique ($\Delta G = +4,39 \text{ kcal.mol}^{-1}$), alors que la coordination de PNO sur **1ERS-MeCN** est légèrement exothermique ($\Delta G = -6,73 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 46). Il serait donc possible que l'eau serve à labiliser le ligand chlorure pour générer l'espèce **1ERS-MeCN** sur laquelle PNO peut se coordonner.

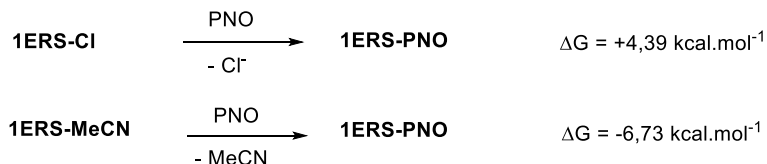


Schéma 46 : Variations d'enthalpie libre lors de la coordination de PNO sur **1ERS-Cl** et sur **1ERS-MeCN**.

Afin de contrôler la validité de cette hypothèse, un échantillon anhydre contenant [Re^I(bpy)(CO)₃(MeCN)](PF₆) en présence de DIPEA et de PNO à 500 mM dans l'acétonitrile a été étudié en LFP : la cinétique à 505 nm montre une absorption faiblement décroissante sur 1 s à cette longueur d'onde (Figure 37), sans commune mesure avec le déclin significatif observé avec [Re^I(bpy)(CO)₃Cl] en présence d'eau (Figure 36). Le produit formé après irradiation, précédemment identifié comme le monoréduit **1ERS-MeCN**, est donc relativement stable en présence de PNO sans eau. L'eau joue donc un rôle supplémentaire dans l'interaction du monoréduit avec PNO et ne sert pas seulement à faciliter la décoordination de Cl⁻.

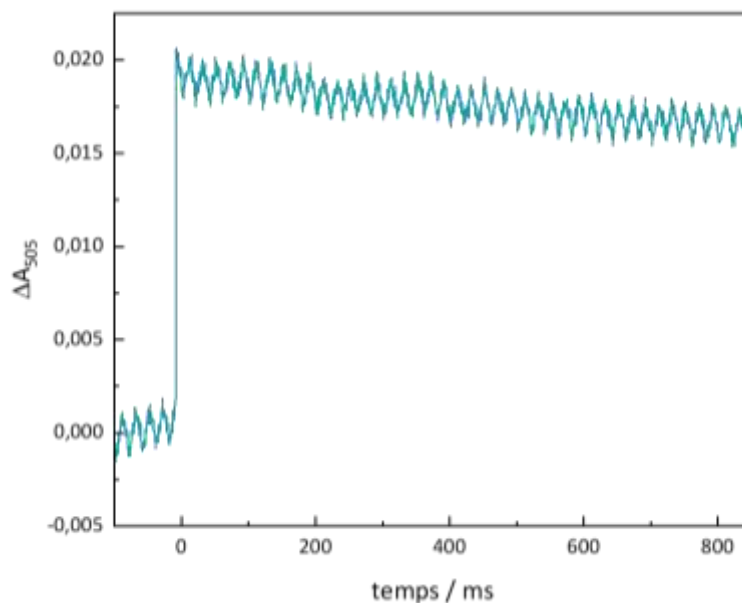


Figure 37 : Évolution de l'absorption transitoire à 505 nm après excitation à 420 nm d'une solution contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3(MeCN)](PF_6)$, DIPEA et PNO – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3(MeCN)](PF_6)$ (150 μM), DIPEA (1 M), PNO (500 mM), acétonitrile, argon.

- (ii) **Protonation de PNO.** Il est possible qu'une protonation de PNO affaiblisse la liaison N–O et rende possible un transfert d'électron par sphère externe. Une hypothèse mécanistique similaire avait été avancée par le groupe de Lee avec l'hydrazine ou l'ester de Hantzsch comme donneur sacrificiel et avec des photocatalyseurs à l'iridium ou l'éosine Y.^{23,24,35} Le pKa du couple PNOH⁺/PNO vaut 10,04 dans l'acétonitrile et 0,69 dans l'eau. Ces valeurs sont trop faibles pour envisager une protonation préalable de PNO dans le milieu de l'échantillon en présence d'1 M de DIPEA, base d'un couple dont le pKa vaut 18,1 dans l'acétonitrile et 11,4 dans l'eau.^{36,37}
- (iii) **Stabilisation d'un adduit $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)]^\bullet$.** Dans le cas de la photocatalyse de réduction de CO₂, un effet positif de l'eau a pu être constaté avec des catalyseurs à base de ruthénium ou de cobalt notamment.^{38–42} Cet effet a été rationalisé par l'observation d'adduits Ru–CO₂ ou Co–CO₂ stabilisés par la formation de liaisons hydrogène avec l'eau (Figure 38).^{42,43} Ici, il est possible qu'un phénomène similaire soit à l'œuvre si l'eau permet de stabiliser un éventuel complexe $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)]^\bullet$ (**1ERS-PNO**). Des calculs DFT montrent que la formation d'un adduit entre **1ERS-PNO** et une molécule d'eau est légèrement endergonique : $\Delta G = +2,24 \text{ kcal.mol}^{-1}$: sans être stabilisante, l'adduction d'une molécule d'eau reste accessible (voir partie 4.6.4).

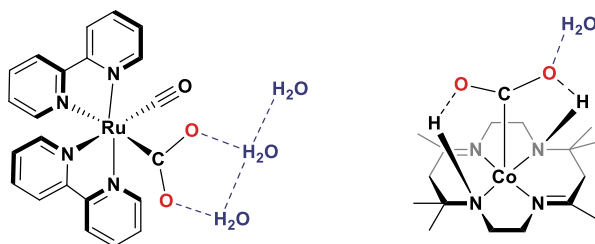


Figure 38 : Stabilisation d'adduits $M\text{-CO}_2$ en présence d'eau.^{42,43}

(iv) **Accélération du transfert de proton.** En électroréduction de CO_2 , l'accélération de la catalyse en présence d'eau est justifiée par son rôle de facilitation du transfert de proton à l'adduit $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CO}_2)]^-$ nécessaire pour pouvoir casser la liaison C–O. Ici, il est peu probable que l'espèce présente en solution à la fin du déclin exponentiel soit un complexe monoréduit **1ERS-PNO** car un simple échange de ligand ne devrait pas modifier la localisation de l'électron supplémentaire dans les orbitales de la bipyridine ; or, c'est le phénomène responsable de la transition électronique provoquant l'absorbance autour de 500 nm caractéristiques des complexes monoréduits de type $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{L}]^\bullet$. Des calculs DFT corroborent cette hypothèse (voir partie 4.6.1). Compte tenu de l'absorption différentielle quasi-nulle à 495 nm après 1 s, il est probable que le complexe de rhénium résultant soit sous une forme oxydée. Il est donc possible que la décroissance observée soit due à une cascade d'événements qui aboutit à une forme oxydée du complexe de rhénium. Nous proposons que les changements détectés sont dus à une complexation de PNO au rhénium suivie de l'adduction d'une molécule d'eau qui faciliterait un événement de protonation (Schéma 47). Ces hypothèses seront étudiées dans la suite de ce chapitre.

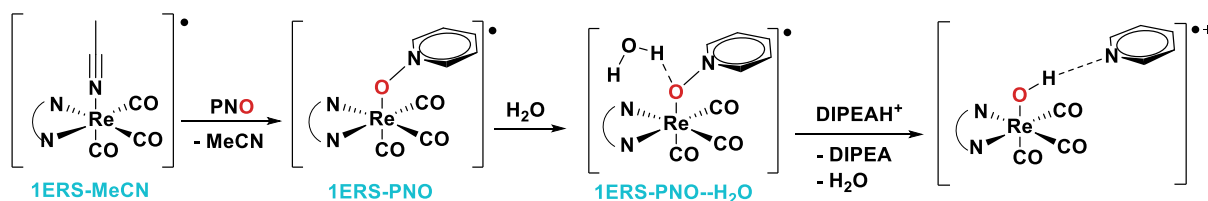


Schéma 47 : Interaction de l'espèce monoréduite solvate **1ERS-MeCN** avec PNO en présence d'eau.

4.6.1 Structure de l'intermédiaire putatif $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{PNO})]^\bullet$

La structure orbitale d'un éventuel complexe $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{PNO})]^\bullet$ (**1ERS-PNO**) est représentée en Figure 39. La SOMO est relativement haute en énergie (-2.85 eV), localisée sur la

bipyridine et est très proche énergétiquement de la LUMO (-2.13 eV), qui est localisée quasiment exclusivement sur le ligand PNO. Les orbitales remplies à deux électrons, HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 sont toutes des orbitales d du rhénium, quasiment toutes de même énergie (entre -5.77 et -5.49 eV). La structure orbitale laisse présager un complexe de Re^I , avec un électron supplémentaire stocké dans la bipyridine, comme c'est le cas pour les autres formes monoréduites $[Re^I(bpy)(CO)_3(Cl)]^{\bullet-}$ (**1ERS-Cl**) et $[Re^I(bpy)(CO)_3(MeCN)]^{\bullet}$ (**1ERS-MeCN**). Un calcul des charges NBO sur le complexe $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)]^{\bullet}$ montre une très légère oxydation du centre métallique lors du passage de $[Re^I(bpy)(CO)_3(MeCN)]^+$ à $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)]^{\bullet}$, de -0.008 à +0.088. Le ligand bipyridine est par contre significativement réduit, avec environ un électron réparti sur l'ensemble des atomes. Ces données corroborent l'hypothèse d'un complexe Re^I/bpy^{-1} .

Un spectre d'absorption a été calculé pour le complexe $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)]^{\bullet-}$ (**1ERS-PNO**). Il est présenté en Figure 40. Il présente une transition MLCT à 537 nm, proche de celle calculée pour $[Re^I(bpy^{\bullet-})(CO)_3(MeCN)]$ (**1ERS-MeCN**) à 573 nm. Ces résultats confirment qu'un simple échange de ligand entre l'acétonitrile et une molécule de PNO ne devrait pas être seul responsable du déclin de l'absorption différentielle à 505 nm observé.

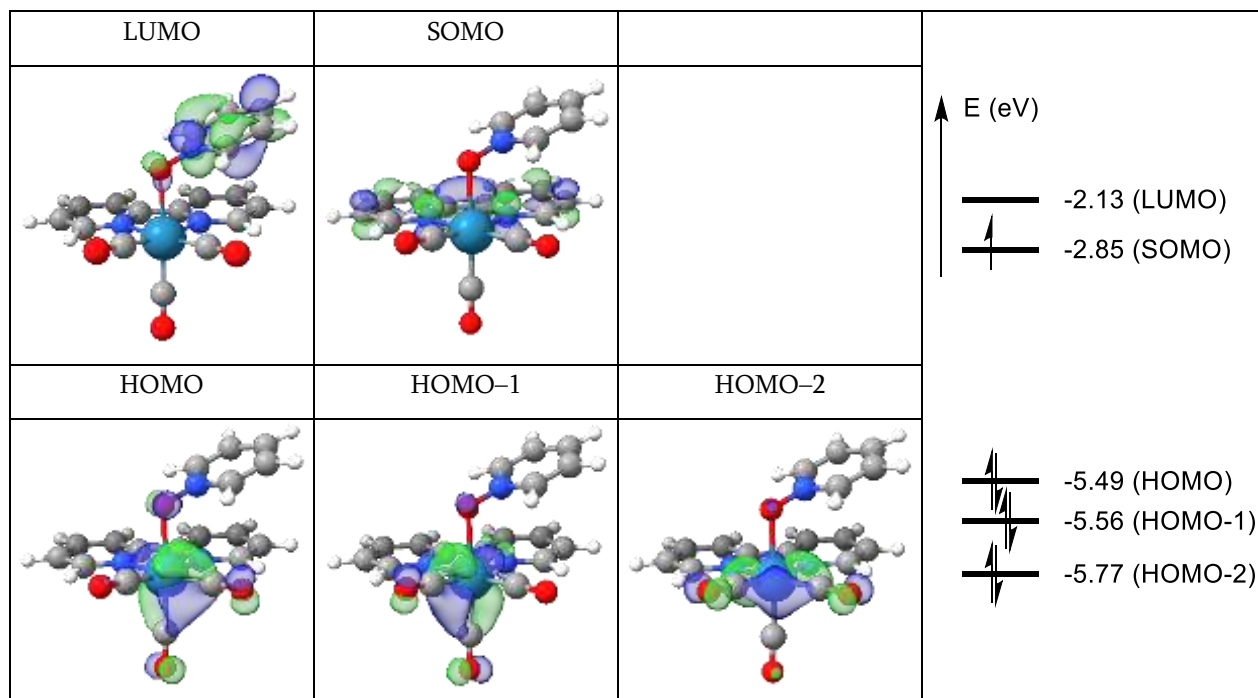


Figure 39 : Structure orbitale calculée du complexe $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)]^{\bullet}$. Paramètres des calculs DFT : MN15-L/Def2TZVP/W06 (en utilisant le modèle SMD pour tenir compte des effets de solvant: acétonitrile).

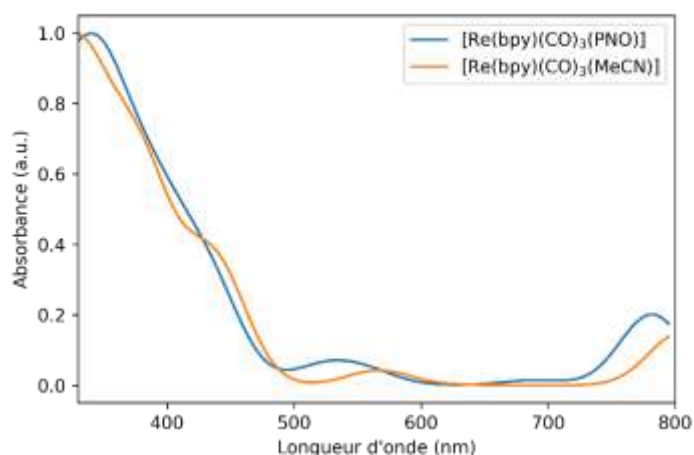


Figure 40 : Spectres d'absorption calculés pour les complexes monoréduits $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)]^*$ (**1ERS-PNO**) et $[Re^I(bpy)(CO)_3(MeCN)]^*$ (**1ERS-MeCN**). Paramètres des calculs TD-DFT : MN15-L/Def2TZVP/W06 (en utilisant le modèle SMD pour tenir compte des effets de solvant: acétonitrile).

4.6.2 Recherche infructueuse d'un intermédiaire monoréduit PNO

Au préalable, des efforts ont été mis en œuvre pour tenter de prouver l'existence dans les conditions d'analyse en LFP d'un complexe monoréduit **1ERS-PNO**. La recherche de la signature spectrale d'un tel complexe a été mise en œuvre en tentant de le générer par excitation en LFP de $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)](PF_6)$ en présence de DIPEA. Cette tentative a été entravée par la labilisation de PNO à partir de l'état excité $[Re(bpy)(CO)_3(PNO)]^{*+}$: le spectre d'émission obtenu avec un échantillon de $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)](PF_6)$ est identique à celui de $[Re^I(bpy)(CO)_3(MeCN)](PF_6)$. L'espèce obtenue en irradiant $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)](PF_6)$ en présence de DIPEA a la même signature spectrale que **1ERS-MeCN**. Il n'a pas été possible de générer **1ERS-PNO** de cette manière.

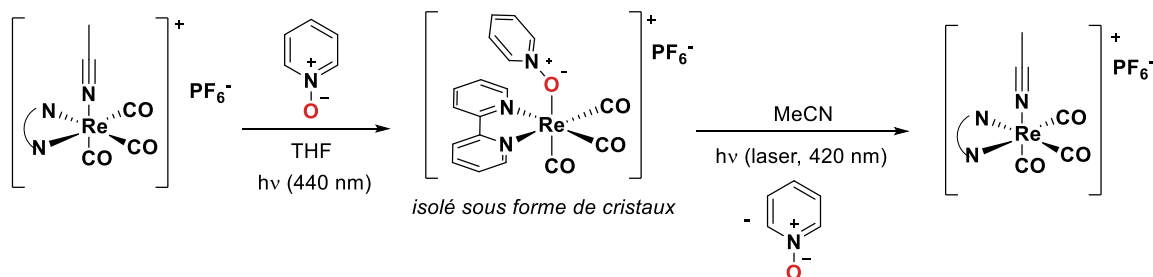


Schéma 48 : Labilisation de PNO via l'état excité de $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)](PF_6)$. La structure de $[Re^I(bpy)(CO)_3(PNO)](PF_6)$ est donnée en partie expérimentale.

4.6.3 Productivité de l'interaction entre l'espèce monoréduite et PNO

Des efforts ont été mis en œuvre afin de déterminer si l'interaction entre **1ERS-MeCN** et PNO permettait de produire la pyridine ou constituait simplement une voie de dégradation du complexe monoréduit. Une cuve fermée contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (1 mM), DIPEA et H_2O a été irradiée avec une LED bleue pendant 2 minutes afin d'accumuler le monoréduit **1ERS-MeCN**. La concentration ainsi générée est d'environ $70 \mu\text{M}$ (voir spectres UV-visibles en partie expérimentale). Immédiatement après l'extinction de l'irradiation, une solution de PNO est injectée dans l'échantillon (137 mM dans l'échantillon juste après addition). Une analyse GC-MS montre la présence de 2 mM de pyridine dans l'échantillon. Cette valeur est particulièrement élevée par rapport à la concentration en catalyseur : le TON est de 2. Cette observation suggère l'existence de chaînes radicalaires, sans exclure une voie photocatalytique qui se déroulerait en parallèle. Nous reviendrons sur ce point en partie 4.6.5.

4.6.4 Suite du mécanisme : rupture de la liaison N–O, rôle des protons

L'interaction entre le complexe monoréduit **1ERS-MeCN** et PNO est trop rapide pour être étudiée en LFP ; il a uniquement été possible de mettre en évidence la dégradation du monoréduit **1ERS-MeCN**. La suite du mécanisme a été étudiée par DFT. Les valeurs d'enthalpie libre sont données par rapport au complexe **1ERS-MeCN**. La suite du cycle est construite en postulant dans un premier temps la coordination de PNO à la place du ligand acétonitrile donnant le complexe monoréduit **1ERS-PNO**. Cet échange de ligands est exergonique ($\Delta G = -6,73 \text{ kcal.mol}^{-1}$), dissociatif et sans état de transition. La formation d'un adduit avec l'eau est légèrement endergonique ($\Delta G = +2,24 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et sans barrière énergétique.

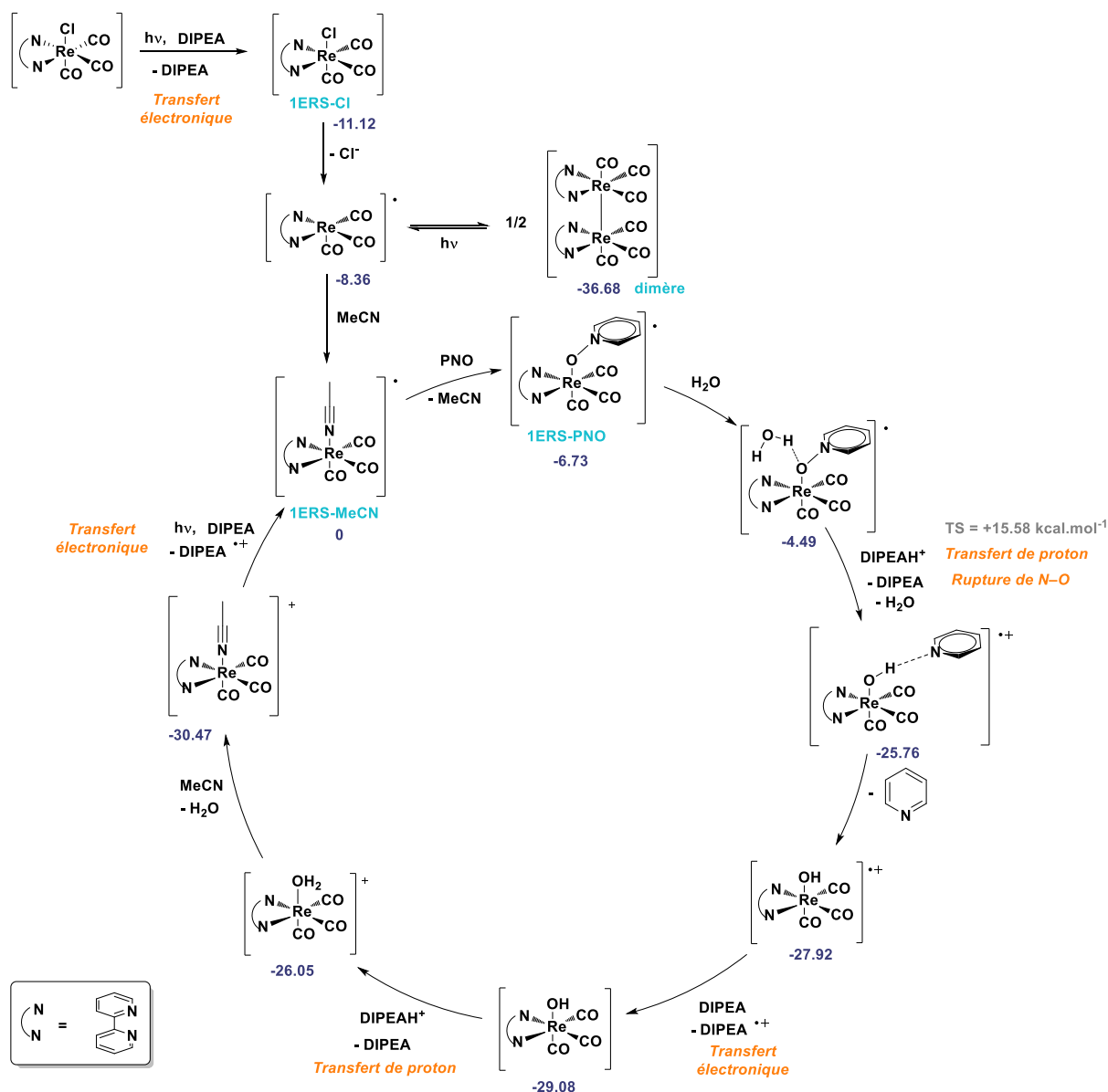


Schéma 49 : Mécanisme proposé pour expliquer la réactivité observée en désoxygénation de PNO par $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$. Paramètres des calculs DFT : MN15-L/Def2TZVP/W06 (en utilisant le modèle SMD pour tenir compte des effets de solvant: acétonitrile).

Un transfert de proton de l'ammonium DIPEAH⁺ provoque la rupture de la liaison N–O de manière exergonique ($\Delta G = -21,27$ kcal.mol⁻¹) avec un état de transition estimé à $+15,59$ kcal.mol⁻¹ par rapport au complexe **1ERS-MeCN**. Dans la structure de cet état de transition calculé, la liaison N–O est considérablement allongée ($1,705$ Å) par rapport à la liaison N–O de l'adduit **1ERS-PNO** -H₂O qui précède cet état de transition ($1,335$ Å) (Figure 41). Dans l'état de transition, la liaison N–O n'est plus dans le plan de la pyridine : l'angle formé entre le plan de la pyridine et l'axe de la liaison N–O vaut $35,94^\circ$ dans l'état de transition, contre 2° dans l'adduit **1ERS-PNO** -H₂O.

Ces réorganisations structurales importantes sont coûteuses en énergie et justifient le caractère limitant de cet état de transition.

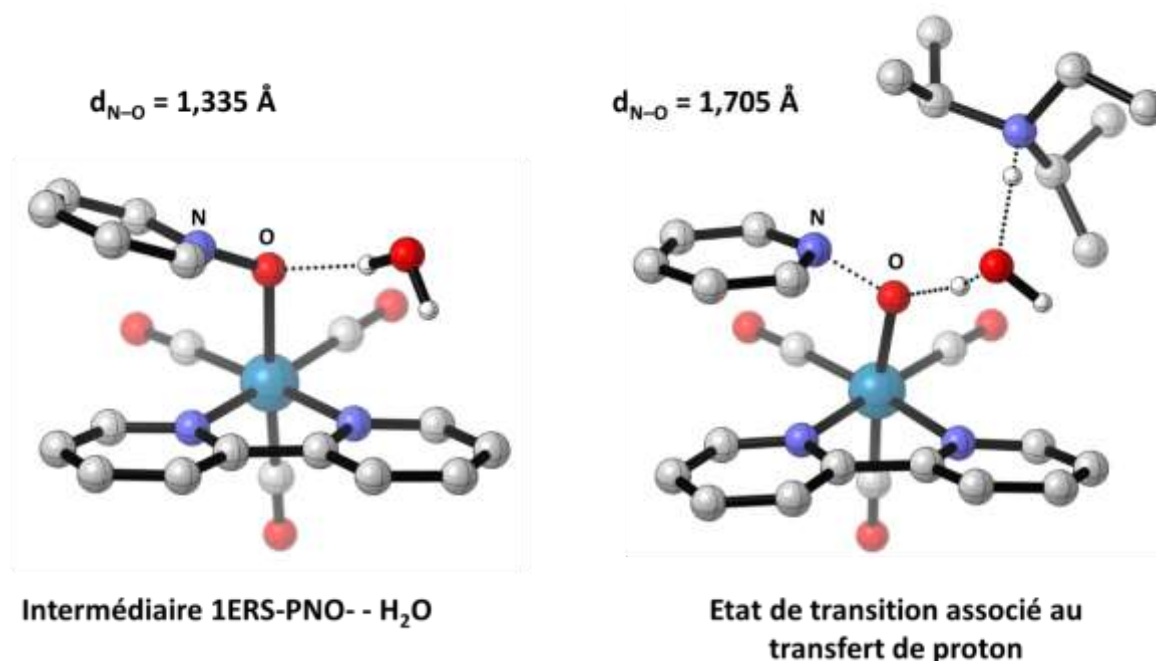


Figure 41 : Représentation des structures calculées pour l'adduit formé entre l'intermédiaire monoréduit **1ERS-PNO** avec une molécule d'eau (gauche) et l'état de transition associé au transfert de proton de **DIPEAH⁺** à cet intermédiaire (droite). Paramètres des calculs DFT : MN15-L/Def2TZVP/W06 (en utilisant le modèle SMD pour tenir compte des effets de solvant: acétonitrile).

Le transfert de proton semble être lié à l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme. Un effet isotopique cinétique de 1,09 a été calculé pour cette étape, en considérant que tous les protons transférés (venant de DIPEA-D⁺ et D₂O) ont été deutérés. L'étude en LFP de l'interaction entre le monoréduit et PNO a été réalisée en présence de H₂O et en présence de D₂O pour tenter d'identifier un éventuel effet isotopique cinétique. On suppose que l'échange de protons (ou de deutérium le cas échéant) entre une éventuelle DIPEAH⁺ et l'eau (ou D₂O) est suffisamment rapide pour que l'expérience soit pertinente. Les cinétiques décroissantes à 495 nm sont identiques en présence de H₂O et de D₂O, ce qui ne permet pas de prouver l'existence d'un effet isotopique cinétique (Figure 42). La valeur calculée de 1,09 pour cet effet isotopique cinétique est plutôt faible, ce qui peut expliquer qu'il n'ait pas été observé expérimentalement.

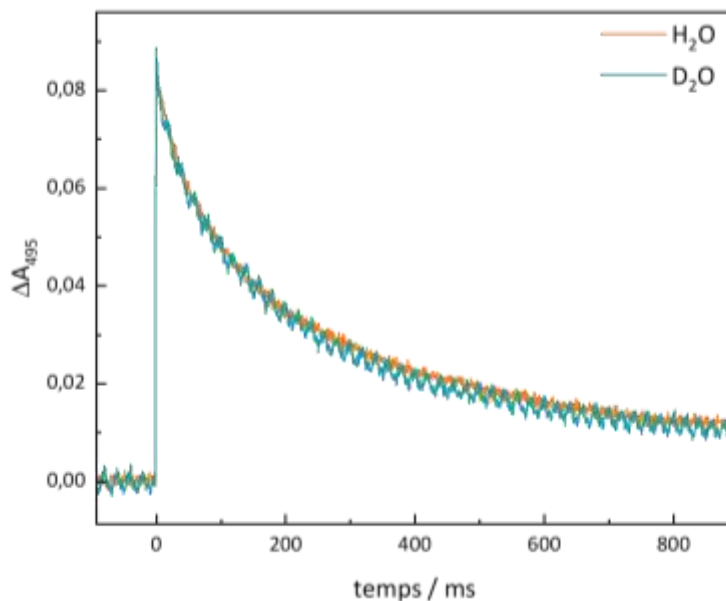


Figure 42 : Etude des cinétiques de décroissance de l'absorption à 495 nm en présence de H₂O ou de D₂O – conditions : [Re^I(bpy)(CO)₃Cl] (420 μM), DIPEA (1 M), PNO (500 μM), acétonitrile, argon, H₂O ou D₂O (3 M).

Il est intéressant de noter qu'un suivi en catalyse en présence de 0,1 équivalent de HCl n'a montré aucune influence sur la vitesse de formation de la pyridine, ce qui vient appuyer le fait que le transfert de proton ne soit pas à proprement parler l'étape cinétiquement déterminante (voir partie expérimentale). Celle-ci semble plutôt être la rupture de la liaison N–O. Cette hypothèse est cohérente avec l'ordre de réactivité observé au chapitre II : la désoxygénation est plus rapide avec des substituants électroattracteurs sur le substrat. Si l'extrusion de pyridine, en d'autres termes, la rupture de la liaison N–O, est cinétiquement déterminante, il est normal d'observer une accélération de la réaction lorsque la pyridine produite est stabilisée par des substituants électroattracteurs.

4.6.5 Deuxième transfert électronique

L'adduit cationique radicalaire [Re^{II}(bpy)(CO)₃(OH)--Py]^{•+} issu du transfert de proton et de la rupture de la liaison N–O subséquente peut se séparer de manière exergonique ($\Delta G = -2,16 \text{ kcal.mol}^{-1}$) pour extruder la pyridine en donnant un complexe [Re^{II}(bpy)(CO)₃(OH)]^{•+}. Ce complexe hypothétique [Re^{II}(bpy)(CO)₃(OH)]^{•+} est thermodynamiquement oxydant : des calculs donnent $E^{\text{red}}([\text{Re}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]^{\bullet+}) = +0.84 \text{ V/ECS}$. Il est donc raisonnable d'imaginer que l'étape suivante du mécanisme consiste en un transfert monoélectronique pour réduire ce complexe. Le deuxième électron dans le mécanisme peut avoir plusieurs origines possibles :

- (i) Un complexe monoréduit **1ERS-MeCN** accumulé en solution peut transférer un électron à $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{bpy}^\bullet)(\text{CO})_3(\text{OH})]^+$. Cela correspond au postulat d'Ishitani dans le mécanisme de la réduction photocatalytique de CO_2 , où l'électron est transféré d'une espèce monoréduite à l'acide métallocarboxylique $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{COOH})]^\bullet+$. Toutefois ici, la concentration du monoréduit accumulé en solution est faible, de l'ordre de $40 \mu\text{M}$ pour $240 \mu\text{M}$ de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ d'après les études en photoaccumulation (voir partie expérimentale), ce qui jette un doute sur la probabilité d'une telle étape dans le mécanisme.
- (ii) Le donneur sacrificiel DIPEA est suffisamment réducteur pour fournir un électron au complexe $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]^\bullet+$ ($\Delta G = -1,16 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Le potentiel calculé pour la réduction de $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]^\bullet+$ à un électron est de $+0,84 \text{ V/ECS}$, suffisamment élevé pour réagir avec la DIPEA dont le potentiel d'oxydation mesuré vaut $+0,72 \text{ V/ECS}$. Cette hypothèse, plus probable, fournit en outre une explication possible à l'existence de chaînes radicalaires productives mises en évidence en partie 4.6.3. En effet, l'oxydation de la DIPEA suivie de sa déprotonation donne le radical DIPEA $^\bullet$ dont nous savons qu'il est suffisamment réducteur pour générer **1ERS-Cl** (partie 4.4.2), qui peut réagir avec PNO en présence d'eau et d'acétonitrile pour donner la pyridine et un autre équivalent de DIPEA $^\bullet$.

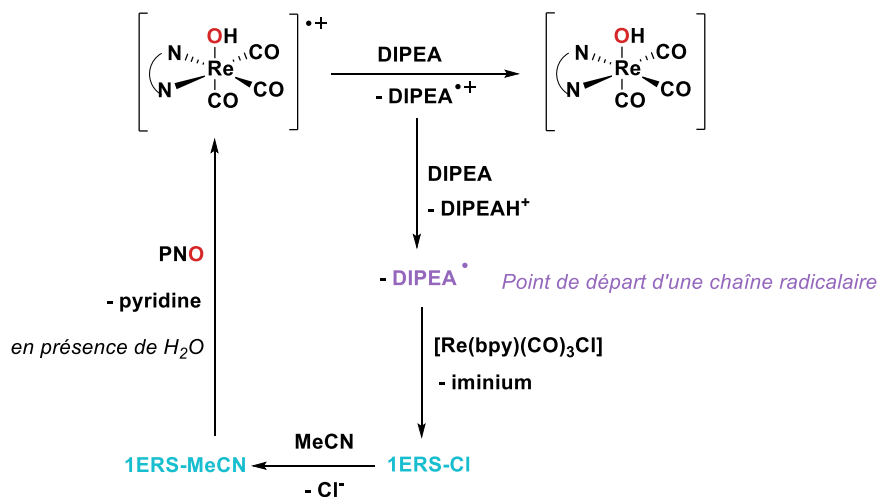


Schéma 50 : Deuxième transfert électronique du mécanisme et initiation d'une chaîne radicalaire.

Le complexe $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$ issu de la réduction de $[\text{Re}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]^\bullet+$ et intermédiaire supposé dans le mécanisme a été synthétisé et son utilisation en photocatalyse montre qu'il est capable de réduire PNO (Figure 43). Cette observation est compatible avec l'implication de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$ dans le mécanisme. Pour terminer le cycle, nous postulons que $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$ peut être protoné par DIPEAH^+ pour donner $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH}_2)]^+$ de

manière endergonique ($\Delta G = +2,97 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'acétonitrile est un meilleur ligand que l'eau et est présent en plus grande concentration : l'échange de H_2O par MeCN est exergonique ($\Delta G = -4,42 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Le complexe $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$ obtenu peut être photosensibilisé, réduit par DIPEA et initier un nouveau cycle catalytique. Cette espèce a été synthétisée sous la forme du sel $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$; elle photocatalyse la réduction de PNO avec une cinétique comparable à celle obtenue avec $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (Figure 43). En outre, l'étude sous irradiation de l'évolution d'une solution de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et DIPEA suivie par spectroscopie IR a permis d'identifier l'accumulation de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$ et de **1ERS-MeCN** (Figure 44). Ces espèces constituent l'état dormant de la catalyse. L'intermédiaire $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$ précède l'étape photochimique limitante, l'absorption d'un photon ; **1ERS-MeCN** semble ainsi être l'intermédiaire le plus bas en énergie précédant l'état de transition thermiquement limitant associé à la rupture de la liaison N–O).^{##}

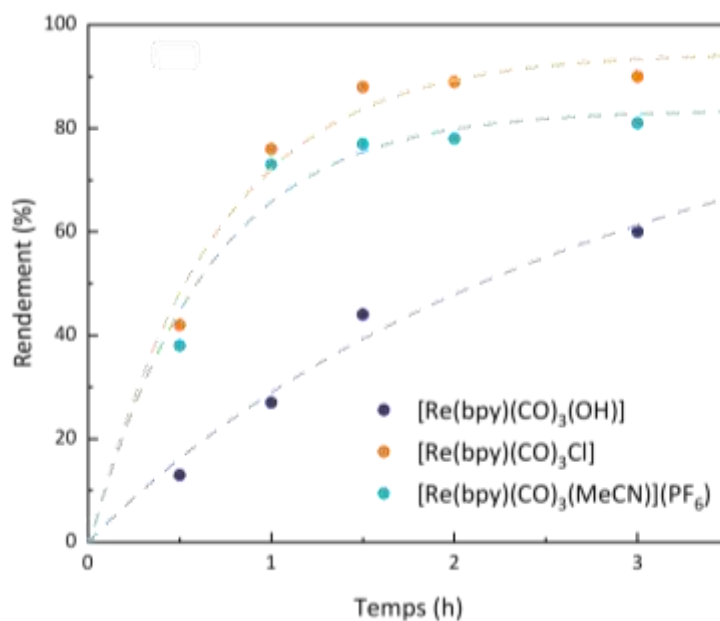


Figure 43 : Cinétiques de désoxygénation de PNO avec différents catalyseurs – conditions : PNO (100 μmol), catalyseur (5 μmol , 5 mol%), DIPEA (1 M), H_2O (3 M), CD_3CN , argon ; étalon interne : mésitylène. Les rendements sont donnés par intégration des signaux RMN ^1H du brut réactionnel.

^{##} Les calculs DFT indiquent que l'intermédiaire le plus bas en énergie précédant le TS est le complexe **1ERS-PNO** ; toutefois à ce stade les calculs ne prennent pas en compte la concentration des espèces mises en jeu. Il est en outre imaginable que les deux espèces **1ERS-MeCN** et **1ERS-PNO** coexistent en équilibre au cours de la photoaccumulation, bien que le complexe **1ERS-PNO** n'ait pas pu être identifié.

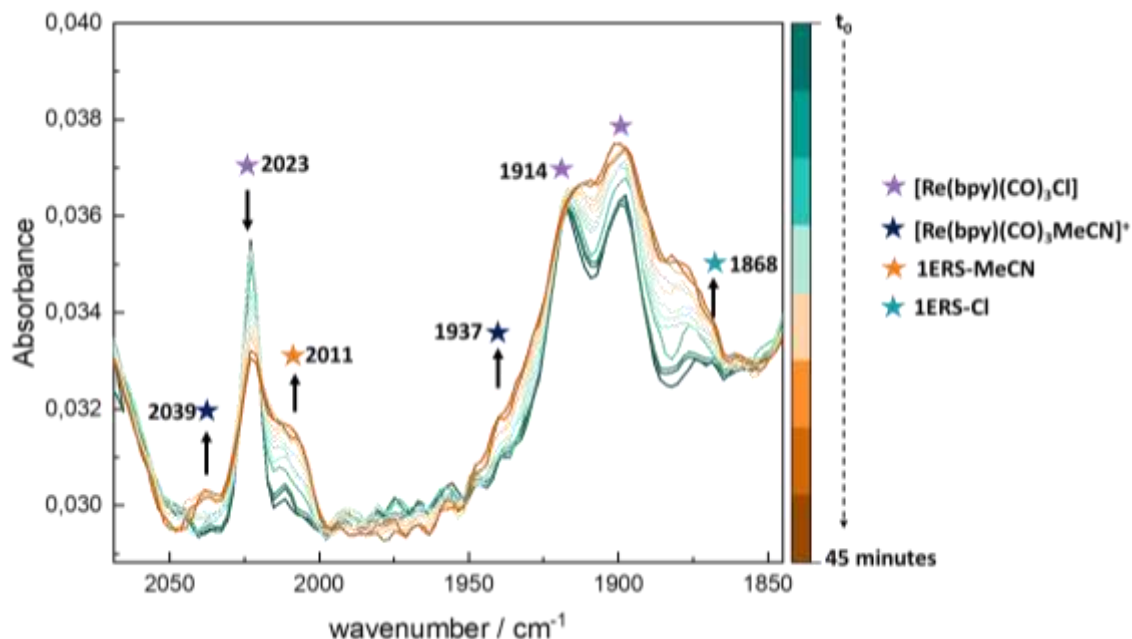


Figure 44 : Suivi de la photoaccumulation de **1ERS-MeCN** en présence de PNO par spectrométrie FT-IR – conditions : $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (2,5 mM), PNO (63 mM), DIPEA (1 M), acétonitrile, traces d'eau présentes dans le solvant, argon, LED bleue. Seuls les signaux pouvant être attribués sans équivoque ont été marqués d'une étoile.

5. Devenir de l'espèce monoréduite : formation d'un intermédiaire diréduit

5.1 Preuve de la formation d'un intermédiaire diréduit (2ERS)

L'étude du spectre d'absorption différentielle d'une solution contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et DIPEA sans eau enregistré 1 μs après le flash ne permet pas de mettre en évidence la présence d'une espèce présentant un maximum d'absorption autour de 574 nm (maximum d'absorption du diréduit) :⁴⁴ dans l'hypothèse où un intermédiaire diréduit serait réellement formé sous ces conditions, sa concentration serait très faible ou bien il ne serait pas stable sur les échelles de temps examinées avec l'équipement utilisé. En revanche, les spectres d'absorption différentielle enregistrés 1 μs après le flash sur un échantillon contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ en présence de DIPEA et d'eau montrent cette fois la présence d'une espèce absorbant autour de 570 nm si l'échantillon a été flashé

déjà plus d'une vingtaine de fois (Figure 45). Cette bande d'absorption à 570 nm est attribuée au complexe diréduit $[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$, noté **2ERS**.

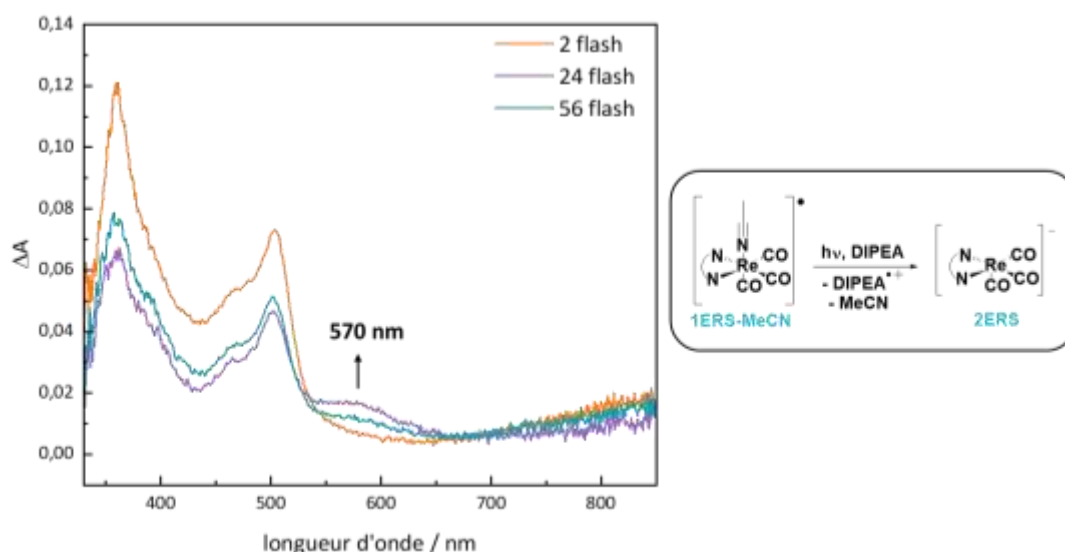


Figure 45 : Spectres d'absorption différentielle enregistrés 1 μs après irradiation à 420 nm du même échantillon après un nombre cumulé variable de flash – conditions : Re (420 μM), DIPEA (1 M), H_2O (3 M), acétonitrile, argon.

Des études en photoaccumulation suivie par spectroscopie UV-visible ont permis de constater l'apparition au cours de l'irradiation d'une bande d'absorption large centrée sur 570 nm en présence d'eau uniquement (Figure 46). Cette observation confirme que la formation de **2ERS** au cours de l'irradiation est favorisée par la présence d'eau dans l'échantillon.

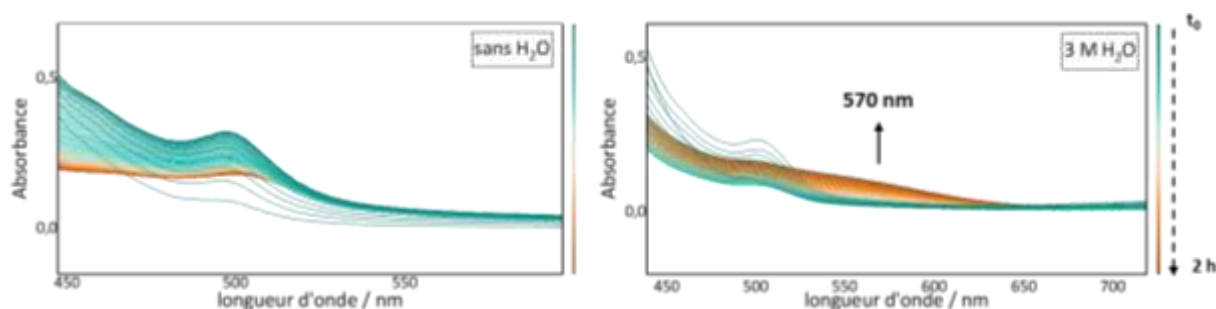


Figure 46 : Suivi par spectroscopie UV-visible de l'évolution sous irradiation d'un échantillon contenant $[\text{Re}^I(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et DIPEA avec et sans eau durant 2 h – conditions : $[\text{Re}^I(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (240 μM), DIPEA (1 M), acétonitrile, argon, LED bleue. Gauche : sans H_2O , droite : avec H_2O (3 M).

Il est étonnant *a priori* que la présence d'eau dans le milieu soit nécessaire à l'observation de **2ERS**. Il est possible que la présence d'eau favorise une voie de formation de **2ERS** et/ou inhibe une voie de dégradation ; cet effet n'est pas encore expliqué.

5.2 Etude en LFP de la dégradation de l'espèce diréduite générée en présence d'eau

Dans le but d'étudier la formation et la dégradation de **2ERS**, l'espèce monoréduite est photoaccumulée puis l'échantillon est étudié en LFP suivant la séquence représentée dans le Schéma 51. L'irradiation d'un échantillon contenant $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ en présence de DIPEA et d'eau par une lampe blanche pendant 2 minutes provoque l'apparition d'une bande à 495 nm dans le spectre UV-visible (Figure 47). L'absorbance différentielle de l'échantillon à cette longueur d'onde est de 0,2 ce qui correspond à une concentration de 35 μM en **1ERS-MeCN**. La lampe est éteinte et l'échantillon est immédiatement flashé à 505 nm pour irradier le plus sélectivement possible **1ERS-MeCN**; le spectre d'absorption différentielle enregistré 1 μs après le flash présente un maximum à 570 nm, avec une absorbance de 0,004 correspondant à une concentration de 0,3 μM en **2ERS** (Figure 47).^{§§} Le diréduit formé ici est relativement pur par rapport aux expériences précédentes où le laser irradiait à 420 nm : il y a peu d'absorption résiduelle à 495 nm attribuable à la présence de **1ERS-MeCN**.

^{§§} Pour les analyses en LFP décrites dans cette partie, tous les spectres représentés ont été enregistrés avec le même échantillon préalablement irradié avec une lampe blanche durant des durées variables. La concentration en monoréduit accumulé après un temps d'irradiation compris entre 2 minutes et 20 minutes est suffisamment stable : l'irradiation préalable avec une lampe blanche de l'échantillon pendant 5 minutes ou 18 minutes n'influence pas l'absorption différentielle à 570 nm 1 μs après flash : les concentrations en **2ERS** obtenues sont sensiblement équivalentes (Figure 23).

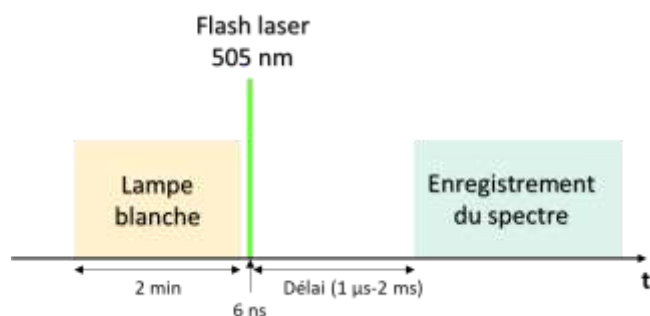


Schéma 51 : Séquence mise en œuvre pour étudier la génération de l'espèce diréduite et son déclin après irradiation au laser d'un échantillon contenant l'espèce monoréduite préalablement photoaccumulée à la lampe blanche.

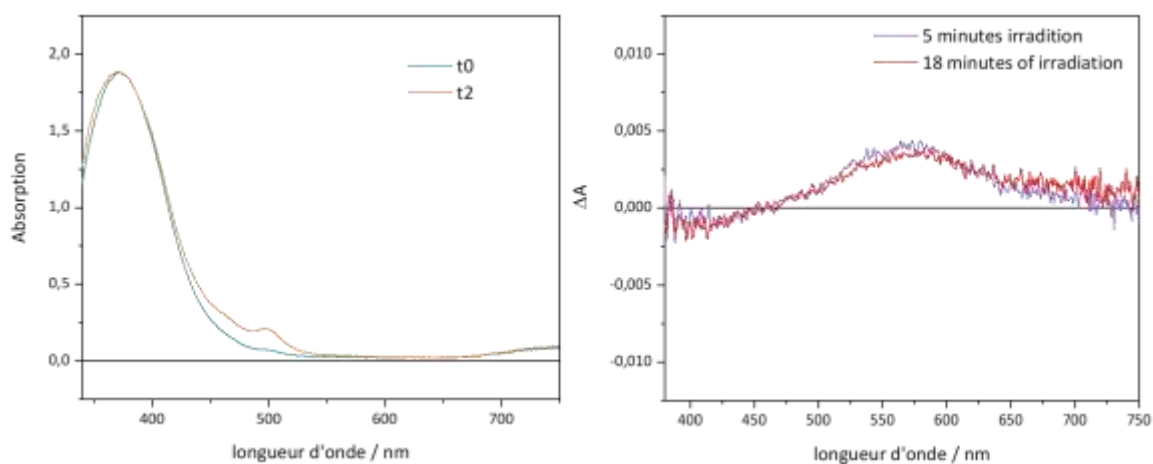


Figure 47 : Gauche : spectres d'absorption UV-visible d'un échantillon contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$, DIPEA et eau avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) irradiation avec une lampe blanche pendant deux minutes – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ ($470 \mu M$), DIPEA ($1 M$), H_2O ($3 M$), acétonitrile, argon. Droite : spectres d'absorption différentielle enregistrés $1 \mu s$ après excitation à $505 nm$ d'un échantillon préalablement irradié durant des temps variés – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ ($470 \mu M$), DIPEA ($1 M$), H_2O ($3 M$), acétonitrile, argon.

Les spectres d'absorption différentielle enregistrés en augmentant le temps de délai après le flash laser à $505 nm$ montrent une absorption différentielle à $570 nm$ de plus en plus faible. Cette absorbance devient nulle lorsque le délai atteint $2 ms$ (Figure 48).

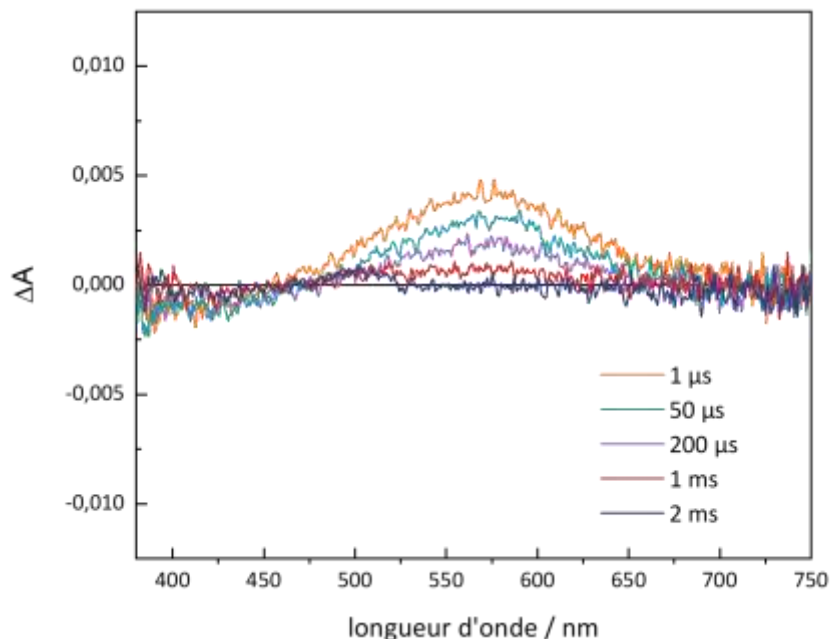


Figure 48: Spectres d'absorption différentielle enregistrés après différents délais suivant l'excitation à 505 nm après irradiation préalable avec une lampe blanche pendant deux minutes avant chaque spectre – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ ($470 \mu M$), DIPEA ($1 M$), H_2O ($3 M$), acétonitrile, argon. Les spectres ont été enregistrés sur le même échantillon dans l'ordre suivant : 2 ms, 1 ms, 200 μs , 50 μs , 1 μs .

L'espèce **2ERS** se dégrade dans la matrice de l'échantillon. Plusieurs voies de dégradation sont envisageables :

La réaction du diréduit avec l'eau. Le groupe de Kubiak a synthétisé l'espèce diréduite tert-butylée $K[Re^0(dtbbpy)(CO)_3]$ et étudié par spectroscopie à flux interrompu la cinétique de dégradation de celui-ci en présence de divers acides de Brønsted dont H_2O .¹⁴ Les produits de réaction du diréduit avec l'eau n'ont pas pu être identifiés par le groupe de Kubiak et sont multiples et moins triviaux qu'un simple complexe hydrure $[Re^I(dtbbpy)(CO)_3H]$. L'analyse en RMN 1H d'un échantillon contenant le complexe bleu nuit $K[Re^0(bpy)(CO)_3]$ dans le THF deutéré avant et après ajout de 3 M d'eau montre une dégradation immédiate de celui-ci (Figure 49). La couleur de l'échantillon, vire au bordeaux à l'ajout d'eau ; cette couleur peut être due à la formation d'une espèce dimérique à valence mixte $[Re(bpy)(CO)_3]_2^{\bullet-}$.⁸ Les complexes de rhénium formés dans les premières minutes suivant l'ajout sont probablement paramagnétiques compte tenu de la diminution de la somme totale des aires des signaux présents dans le spectre RMN 1H . Le spectre présente également un signal à 4,60 ppm attribué à la présence de H_2 . Après 3 jours, la solution a la teinte vert bouteille caractéristique du dimère $[Re^0(bpy)(CO)_3]_2$; l'identité de l'espèce formée est confirmée par RMN 1H et par analyse DRX des cristaux formés (voir partie expérimentale). Le

dimère est étonnamment stable sur plusieurs jours en solution en présence d'eau, ce qui tranche avec les observations du groupe de Fujita.⁴ Nous proposons que la mise en présence de $K[Re^0(bpy)(CO)_3]$ avec H_2O provoque la réduction de H_2O en H_2 *via* l'oxydation de $[Re^0(bpy)(CO)_3]^-$ (**2ERS**) à un électron, pour donner $[Re^0(bpy)(CO)_3]^\bullet$ (**1ERS**) qui réagit avec $[Re^0(bpy)(CO)_3]^-$ (**2ERS**) pour former $[Re(bpy)(CO)_3]_2^{\bullet-}$. Cette espèce paramagnétique n'est pas stable dans le milieu de l'échantillon et s'oxyde lentement pour donner le dimère $[Re^0(bpy)(CO)_3]_2$. Le co-produit de la réduction de H_2O en H_2 serait l'ion hydroxyde. La diminution de l'aire totale des signaux associée à la bipyridine suite à l'addition d'eau est attribuée à la formation d'espèces paramagnétiques non identifiées.

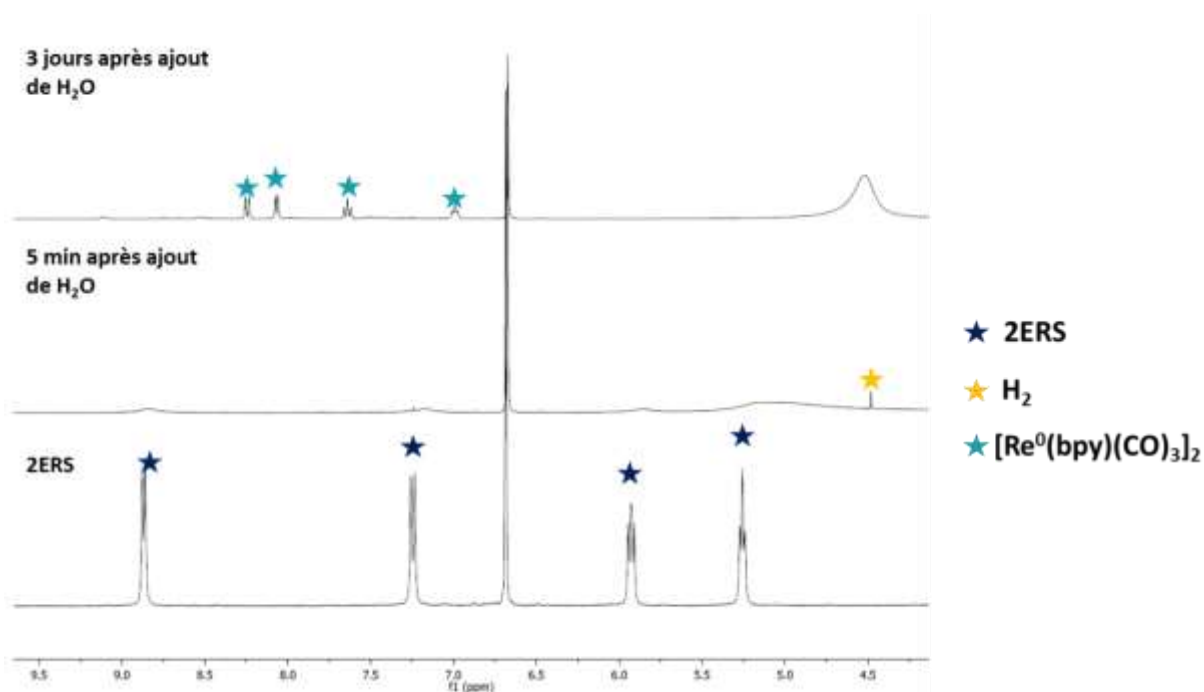


Figure 49 : Suivi en RMN^1H de l'évolution de **2ERS** suite à l'ajout d'eau – conditions : $K[Re^0(bpy)(CO)_3]$ (16 mM), H_2O (3 M), $THF-d_6$, étalon interne : mésitylène.

Dans l'échantillon analysé en LFP, il n'a pas été possible de détecter la signature du dimère à 604 nm :³⁰ le spectre d'absorption différentielle montre que la composition de l'échantillon est identique avant flash et 2 ms après flash (Figure 48). Il faut toutefois noter deux différences importantes entre les conditions de l'analyse RMN^1H et celles utilisées en LFP : les concentrations mises en jeu sont beaucoup plus élevées dans le premier cas, ce qui peut évidemment favoriser les phénomènes de dimérisation. En outre, l'usage du THF deutéré en RMN^1H peut également être responsable de la dégradation du monoréduit par dimérisation puisque celui-ci est moins coordiant

que l'acétonitrile utilisé en LFP.³³ Il est possible qu'en LFP le diréduit réagisse avec l'eau pour donner **1ERS** rapidement stabilisé par la coordination d'une molécule d'acétonitrile au lieu de dimériser. Cela reformerait quantitativement **1ERS-MeCN** présent dans l'échantillon avant le flash, d'où une absorption différentielle nulle après 2 ms.

La réaction de 2ERS avec $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$. Le suivi en RMN ^1H d'un échantillon contenant un mélange équimolaire de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et $\text{K}[\text{Re}^{\text{0}}(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ à 14 mM dans le THF deutéré provoque un déclin des signaux de **2ERS**, suggérant à nouveau la formation d'espèces paramagnétiques. La formation du dimère $[\text{Re}^{\text{0}}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$ n'a pas été observée. Le paramagnétisme des produits est cohérent avec l'absorption transitoire nulle après 2 ms observée en LFP présageant la formation d'espèces monoréduites. Il est envisageable que la réaction de **2ERS** avec $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ soit responsable de la décroissance au cours du temps en LFP du signal à 570 nm attribué au diréduit (Figure 48).

5.3 Recherche d'une interaction entre l'intermédiaire diréduit et PNO : expériences stœchiométriques suivies par spectroscopie RMN ^1H et UV-visible

La possibilité de formation de **2ERS** ayant été mise en évidence dans les conditions de LFP en présence d'eau, il importe de déterminer si cet intermédiaire est capable d'interagir avec PNO. Une série d'expériences stœchiométriques ont été réalisées ; les conclusions sont résumées dans le Schéma 52.

5.3.1 Étude de l'interaction de 2ERS avec PNO en l'absence d'eau

Suivi par spectroscopie RMN ^1H . Après ajout d'un équivalent de PNO à une solution bleu nuit contenant 8 μmol de $\text{K}[\text{Re}^{\text{0}}(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ dans le THF deutéré anhydre, celle-ci vire au bordeaux. L'analyse en RMN ^1H montre la disparition complète des signaux du diréduit ainsi que la formation de 4 μmol de pyridine accompagnée de 4 μmol de bipyridine libre (Figure 50). Le spectre montre un léger excès de PNO n'ayant pas réagi. Il y a un défaut de 4 μmol de bipyridine (libre ou coordonnée) par rapport à l'état initial avant ajout de PNO, laissant présager la formation de complexes paramagnétiques à ligand bipyridine. La labilisation de bipyridine peut avoir eu lieu à la suite d'un

transfert d'oxygène déstabilisant sur le rhénium mais aucune preuve de la formation de ce complexe oxorhénium putatif n'a pu être mise en évidence. Ce type de réactivité est similaire à celui observé lors de l'ajout de PNO sur des complexes de thorium ou d'uranium à ligand bipyridine diréduit : ce dernier est labilisé pour donner le complexe oxo correspondant (Schéma 42).^{26,27} Un précipité noir est formé mais n'a pas pu être identifié : il est suspecté d'être un polymère de coordination issu de la formation d'un complexe oxorhénium. Des études en spectroscopie infrarouge seraient pertinentes pour valider la formation d'un tel complexe. Ce chemin réactionnel semble délétère pour le catalyseur, du moins dans les conditions de l'expérience ; en catalyse la présence d'eau, additionnelle ou produite par la réaction, est susceptible de supprimer certaines voies de dégradation. Au bout de trois jours, l'analyse RMN ¹H montre la présence de 0,6 μmol de dimère en solution, provenant probablement de la dimérisation d'espèces paramagnétiques. Le spectre montre toujours un défaut de bipyridine après 3 jours par rapport à l'état initial, probablement à cause de la faible solubilité avérée du dimère d'une part et de la subsistance d'espèces paramagnétiques en solution d'autre part.⁸

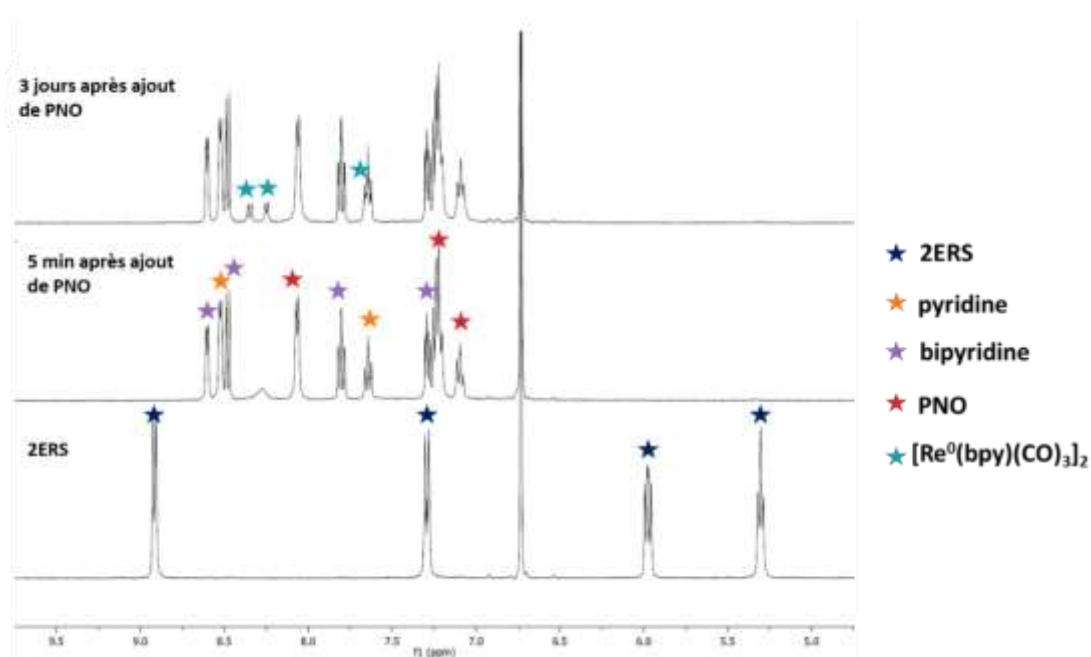


Figure 50 : Suivi en RMN ¹H de l'évolution du diréduit après addition de PNO – conditions : $K[Re^0(bpy)(CO)_3]$ (11 mM), PNO (11 mM), THF-*d*₈, étalon interne : mésitylène.

Suivi par spectroscopie UV-visible. Une solution contenant $K[Re^0(bpy)(CO)_3]$ dans le THF a été additionnée d'un équivalent de PNO et étudiée en spectroscopie UV-visible (Figure 51). Les spectres montrent la formation d'une (ou plusieurs) espèces avec des maxima d'absorption à 370, 484 et 512 nm concomitante à la dégradation de **2ERS** absorbant à 570 nm. Cette espèce est stable

sur 1 h. Les valeurs des maxima d'absorption semblent indiquer que le ou les complexes produits est sont sous forme monoréduite. Les valeurs des nouveaux maxima d'absorption sont proches des valeurs de 370 nm, 484 nm et 508 nm caractéristiques du complexe $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]^{\bullet}$ (**1ERS-OH**) dans l'acétonitrile.^{***} Ce complexe peut s'être formé à partir d'un complexe oxorhénium $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{O})(\text{bpy})(\text{CO})_3]^{-}$ résultant du transfert d'oxygène de PNO à **2ERS**. La présence de traces d'eau dans le THF peut conduire à la protonation de cet intermédiaire pour donner $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$, rapidement réduit par un complexe diréduit **2ERS** n'ayant pas réagi.

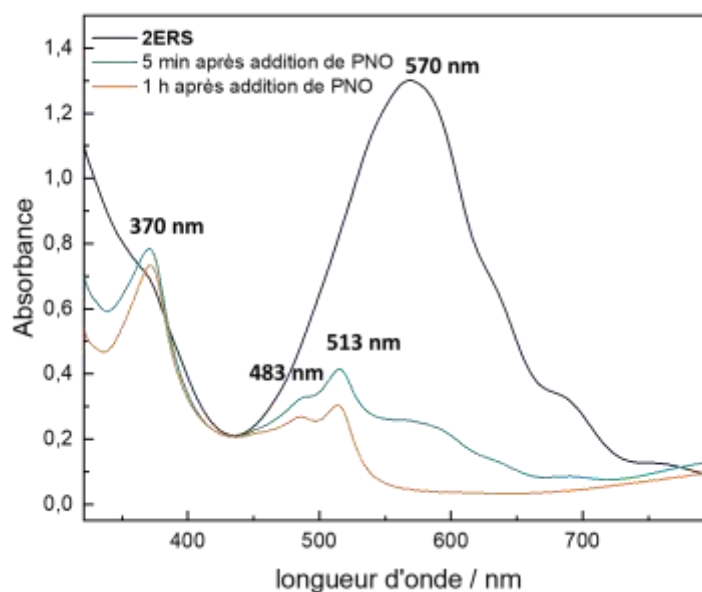


Figure 51 : Suivi en spectroscopie UV-visible de l'évolution d'un échantillon contenant le diréduit après addition de PNO – conditions : $K[\text{Re}^{\text{0}}(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ ($130 \mu\text{M}$), PNO ($130 \mu\text{M}$), THF.

5.3.2 Étude de l'interaction de **2ERS** avec PNO en présence d'eau

Ces expériences ont également été réalisées en présence de H_2O . L'addition de PNO à une solution contenant $7 \mu\text{mol}$ de $K[\text{Re}^{\text{0}}(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ et H_2O (3 M) dans le THF deuré ne conduit pas aux mêmes transformations que l'expérience analogue sans H_2O . Cette fois, la solution est vert bouteille, ce qui laisse présager la formation du dimère $[\text{Re}^{\text{0}}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$; en effet, l'analyse en RMN ^1H montre la formation de $3 \mu\text{mol}$ de pyridine (Figure 52) accompagnée de $3,5 \mu\text{mol}$ de dimère. La proportion de dimère par rapport à la pyridine est beaucoup plus élevée ici en présence

^{***} Valeurs mesurées dans l'acétonitrile par le groupe de Cyrille Costentin (communication de résultats non publiés dans le cadre d'une collaboration).

d'eau que précédemment en milieu anhydre, probablement parce que le dimère est également produit par réaction de **2ERS** avec l'eau. Après 3 jours le spectre montre la formation de 3 μmol de complexe hydroxo $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$. Il est possible que ce complexe résulte d'une lente oxydation du complexe $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]^\bullet$ formé par réduction par **2ERS** du produit $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$ de l'abstraction de l'oxygène de PNO par **2ERS** (Schéma 52). La bipyridine libre n'a pas été détectée. La présence d'eau lors de la réaction du diréduit avec PNO permet selon toutes apparences de protéger le complexe d'une dégradation par perte de bipyridine, probablement par protonation d'un intermédiaire rhenium oxo instable pour générer le complexe hydroxo $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$.

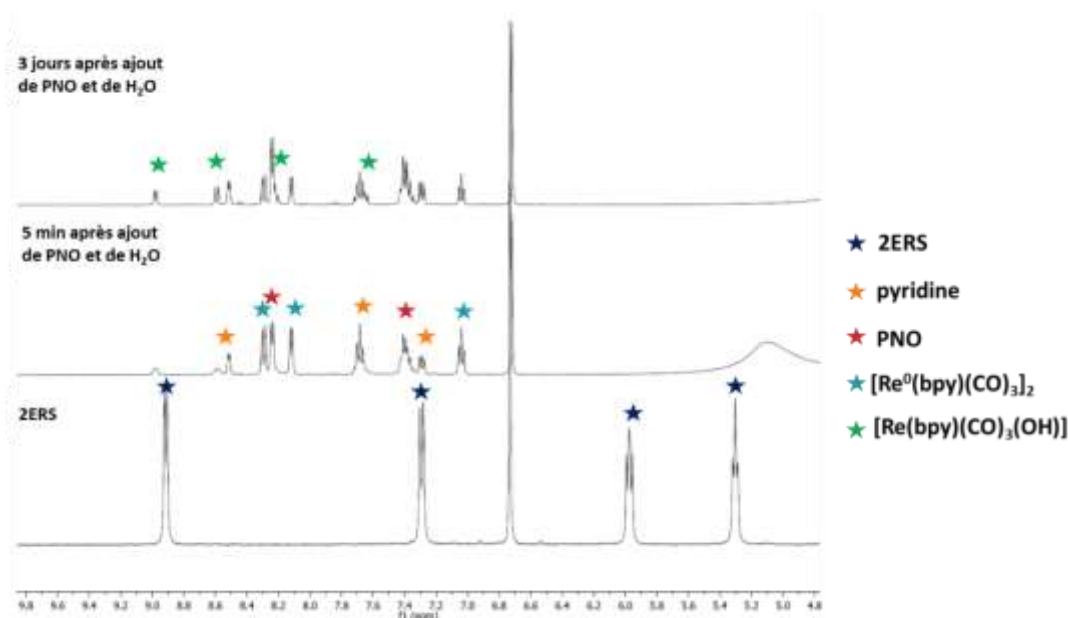


Figure 52 : Suivi en RMN ^1H de l'évolution du diréduit après addition simultanée d'eau et de PNO – conditions : $[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]\text{K}$ (11 mM), PNO (11 mM), H_2O (3 M) dans le THF- d_8 , étalon interne : mésitylène.

Une expérience analogue a été effectuée et suivie par spectroscopie UV-visible. Une solution de $\text{K}[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ dans le THF a été additionnée simultanément d'eau (3 M) et d'un équivalent de PNO. La solution bleu nuit vire au vert bouteille immédiatement. Un spectre UV-visible montre la disparition de la bande d'absorption à 570 nm associée à **2ERS** 5 minutes après l'addition. Celle-ci est accompagnée de l'apparition de nouvelles bandes, à 382 nm, 478 nm, 603 nm et 800 nm. La bande à 382 nm appartient au complexe $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$. Les autres bandes correspondent à la signature du dimère, ce qui est cohérent avec les résultats de l'expérience précédente suivie par spectroscopie RMN ^1H .³⁰

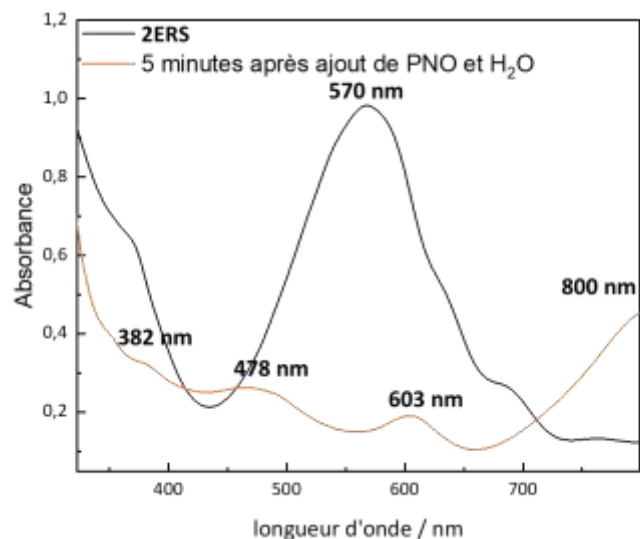


Figure 53 : Suivi UV-visible de l'évolution d'un échantillon contenant le diréduit après addition simultanée d'eau et de PNO – conditions : $[Re^0(bpy)(CO)_3]K$ ($100 \mu M$), PNO ($100 \mu M$), THF.

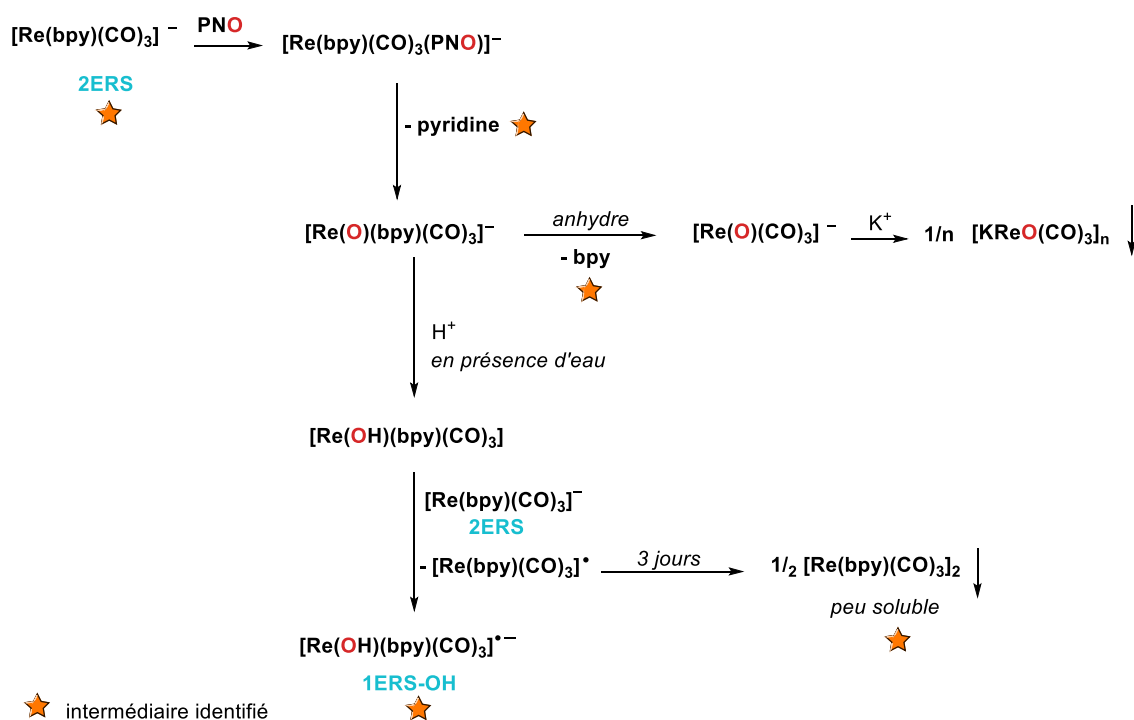


Schéma 52 : Mécanisme proposé pour rendre compte de la réactivité observée lors de la mise en présence de **2ERS** avec PNO.

La série d'expériences stœchiométriques présentées permet d'établir que le diréduit non seulement interagit avec PNO en présence d'eau mais de surcroît que cette interaction est productive puisque la pyridine a été détectée. C'est un élément mécanistique crucial au vu des résultats obtenus au chapitre II en photocatalyse, où l'ajout d'eau permettait d'accélérer considérablement la réaction. Comme en photocatalyse de réduction du CO_2 , deux chemins mécanistiques sont envisageables pour

expliquer la formation de pyridine : l'un avec un intermédiaire monoréduit qui interagirait avec PNO, l'autre avec un intermédiaire diréduit.

Un mécanisme avec l'espèce **2ERS** a été proposé (Schéma 53). Les valeurs d'enthalpie libre sont données par rapport au complexe **1ERS-MeCN**. La réduction de **1ERS-MeCN** par transfert électronique photoinduit donne l'intermédiaire **2ERS-MeCN** très énergétique (+52,83 kcal.mol⁻¹). L'échange du ligand acétonitrile par PNO est exergonique ($\Delta G = -8,67$ kcal.mol⁻¹). Le complexe **2ERS-PNO** est fragmenté pour donner la pyridine et le complexe oxorhénium [Re^I(O)(bpy)(CO)₃]⁻ ; la libération du produit est très exergonique ($\Delta G = -30,68$ kcal.mol⁻¹). Le complexe oxorhénium est protonné par DIPEAH⁺ pour aboutir au complexe hydroxo [Re^I(bpy)(CO)₃(OH)] ; cette étape est également très exergonique ($\Delta G = -74,27$ kcal.mol⁻¹). Cet intermédiaire avait également été proposé en partie 4 dans le cadre de la réduction de PNO avec une espèce active monoréduite. La suite du mécanisme est la même ici.

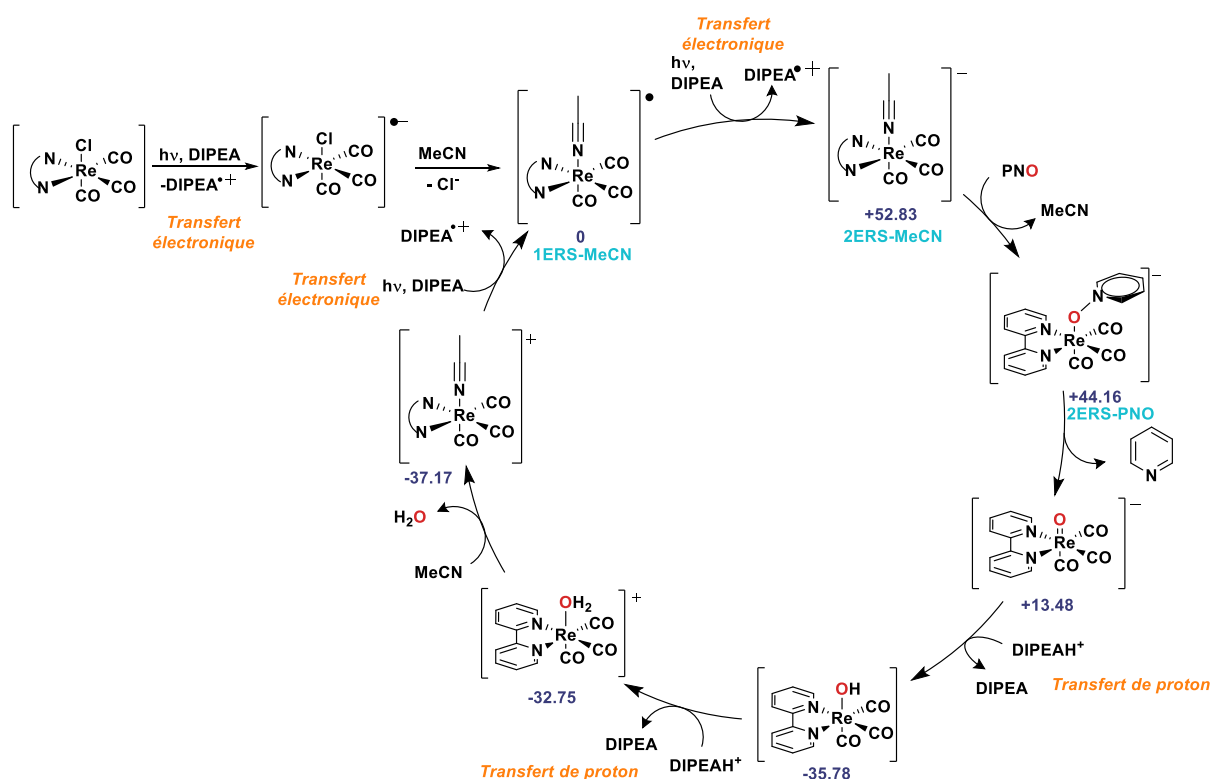


Schéma 53 : Mécanisme proposé pour la désoxygénation de PNO avec une espèce catalytique diréduite (**2ERS**). Paramètres des calculs DFT : MN15-L/Def2TZVP/W06 (en utilisant le modèle SMD pour tenir compte des effets de solvant: acétonitrile).

La phase suivante de notre étude a eu pour objectif d'identifier le principal chemin mécanistique responsable de la réactivité observée en photocatalyse.

5.4 Le complexe diréduit 2ERS n'est pas la principale espèce active

Recherche d'une interaction entre le diréduit et PNO en LFP. L'espèce monoréduite **1ERS-MeCN** est photoaccumulée en présence de différentes concentrations de PNO par irradiation avec une lampe blanche de la même manière que précédemment (Schéma 51). Après extinction de la lampe, la solution est irradiée avec le laser à 505 nm et un suivi de l'absorption transitoire est enregistré à 570 nm (Figure 54). L'absorption différentielle maximale obtenue après le flash est d'autant plus élevée que la concentration en PNO est faible. Si la différence d'intensité observée était due à une interaction non résolue entre **2ERS** et PNO, cela impliquerait dans nos conditions ($[PNO] \approx 1 \text{ mM}$) une constante de vitesse de l'ordre de $10^{12} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour cette interaction, ce qui est supérieur à la limite de la diffusion dans l'acétonitrile (de l'ordre de $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).^{†††} Il faudrait donc que PNO soit déjà coordonné sur le monoréduit avant le flash : c'est improbable, car le spectre d'absorption d'une telle espèce monoréduite devrait être différent de celui de **1ERS-MeCN** (voir partie 4.6.1), ce qui n'est pas observé. Il est plus probable que l'effet observé corresponde à une génération de **2ERS** en plus faible concentration sous flash due à une accumulation moindre de **1ERS-MeCN** en présence d'eau lorsqu'on augmente la concentration de PNO, puisqu'il a été montré en partie 4.6 que **1ERS-MeCN** réagit avec PNO dans ces conditions. En revanche, les cinétiques de dégradation de l'espèce absorbant à 570 nm sont similaires quelle que soit la concentration en PNO de l'échantillon : un modèle exponentiel donne pour chaque concentration de PNO une constante de décroissance de l'ordre de 220 μs . Cela implique que la dégradation observée n'est pas due à une interaction de **2ERS** avec PNO mais plutôt aux mêmes réactions délétères envisagées en partie 5.2, à savoir une réaction avec l'eau ou avec $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$.

^{†††} La valeur de $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la vitesse de diffusion dans l'acétonitrile est une limite haute, car la présence d'eau à haute concentration (3 M) ralentit la vitesse de diffusion des solutés.

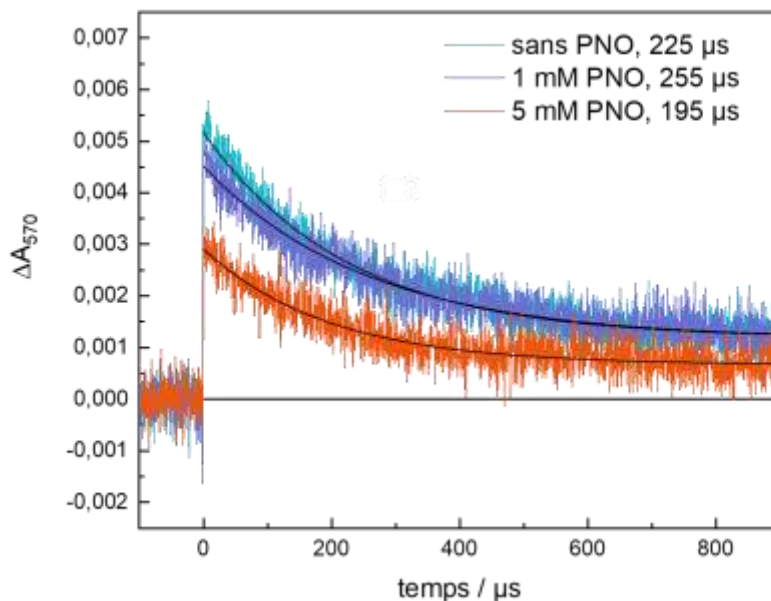


Figure 54 : Évolution de l'absorption transitoire à 570 nm après excitation à 505 nm d'une solution contenant $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$, DIPEA, H_2O et diverses quantités de PNO après irradiation préalable de l'échantillon avec une lampe blanche pendant quatre minutes – conditions : $[Re^I(bpy)(CO)_3Cl]$ (470 μM), DIPEA (1 M), H_2O (3 M), acétonitrile, argon.

6. Conclusion

L'analyse conjointe de résultats obtenus par LFP, spectroscopies RMN 1H et UV-visible, photoaccumulation-IR et photoaccumulation UV-visibles et par calculs DFT nous permet de proposer deux mécanismes plausibles pour expliquer la réactivité photocatalytique de PNO détaillée au chapitre II, avec une espèce active monoréduite ou diréduite (Schéma 54). Les résultats obtenus en LFP nous permettent de trancher en faveur d'une espèce active monoréduite $[Re^I(bpy)(CO)_3(MeCN)]^\bullet$ (**1ERS-MeCN**), générée suite à l'irradiation d'un complexe oxydé $[Re^I(bpy)(CO)_3(Cl)]$ réduit par transfert électronique photoinduit par le donneur sacrificiel DIPEA suivi de l'échange du ligand Cl^- par MeCN. L'échange du ligand MeCN par le substrat PNO donne un complexe monoréduit **1ERS-PNO** qui forme un adduit avec une molécule d'eau. La protonation de cet adduit permet de rompre la liaison N–O, avec un état de transition à +15,58 kcal.mol $^{-1}$ par rapport à l'énergie de **1ERS-MeCN**. Cet état de transition est l'étape thermiquement limitante (*ie*, dans le cas idéal où la catalyse n'est pas limitée par l'absorption de photons). Le complexe $[Re^{II}(bpy)(CO)_3(OH)]^{++}$ résultant peut être réduit par le donneur sacrificiel DIPEA pour donner un complexe hydroxo $[Re^I(bpy)(CO)_3(OH)]$. La protonation de ce complexe suivie d'un échange du

ligand aqua par MeCN permet d'aboutir à $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$, l'espèce dormante de la catalyse identifiée en photoaccumulation-IR.

Il est remarquable que, bien que le diréduit se forme dans les conditions de la réaction et qu'il soit capable d'interagir avec PNO, ce ne soit pas au vu de ces premiers résultats l'espèce principalement responsable de la conversion de PNO en pyridine mais plutôt une espèce monoréduite pourtant moins réductrice. Il convient toutefois de souligner que les conditions d'analyse utilisées, que ce soit en LFP ou lors des expériences stœchiométriques en RMN ^1H , ne sont pas celles de la photocatalyse. En particulier, l'irradiation en LFP est réalisée au moyen d'un laser monochromatique à 420 nm, ce qui n'est évidemment pas comparable au spectre d'émission beaucoup plus large d'une LED, même centré sur une longueur d'onde définie. Quant aux études stœchiométriques, elles ont été réalisées sans source lumineuse autre que la lumière ambiante. Nous ne pouvons pas exclure des chemins mécanistiques faisant intervenir des photons supplémentaires dans le cycle, par exemple, pour assister la labilisation du ligand hydroxyle ou du ligand aqua. Les concentrations utilisées ne sont pas les mêmes qu'en catalyse non plus : en LFP, la concentration des espèces absorbantes est relativement faible pour que la solution soit optiquement transparente, tandis que lors des expériences stœchiométriques, les concentrations des produits analysés doivent être suffisantes pour être quantifiables en RMN ^1H (au moins 1 mM). Les deux chemins réactionnels identifiés peuvent se dérouler concomitamment en photocatalyse et le mécanisme prépondérant peut dépendre des conditions utilisées.

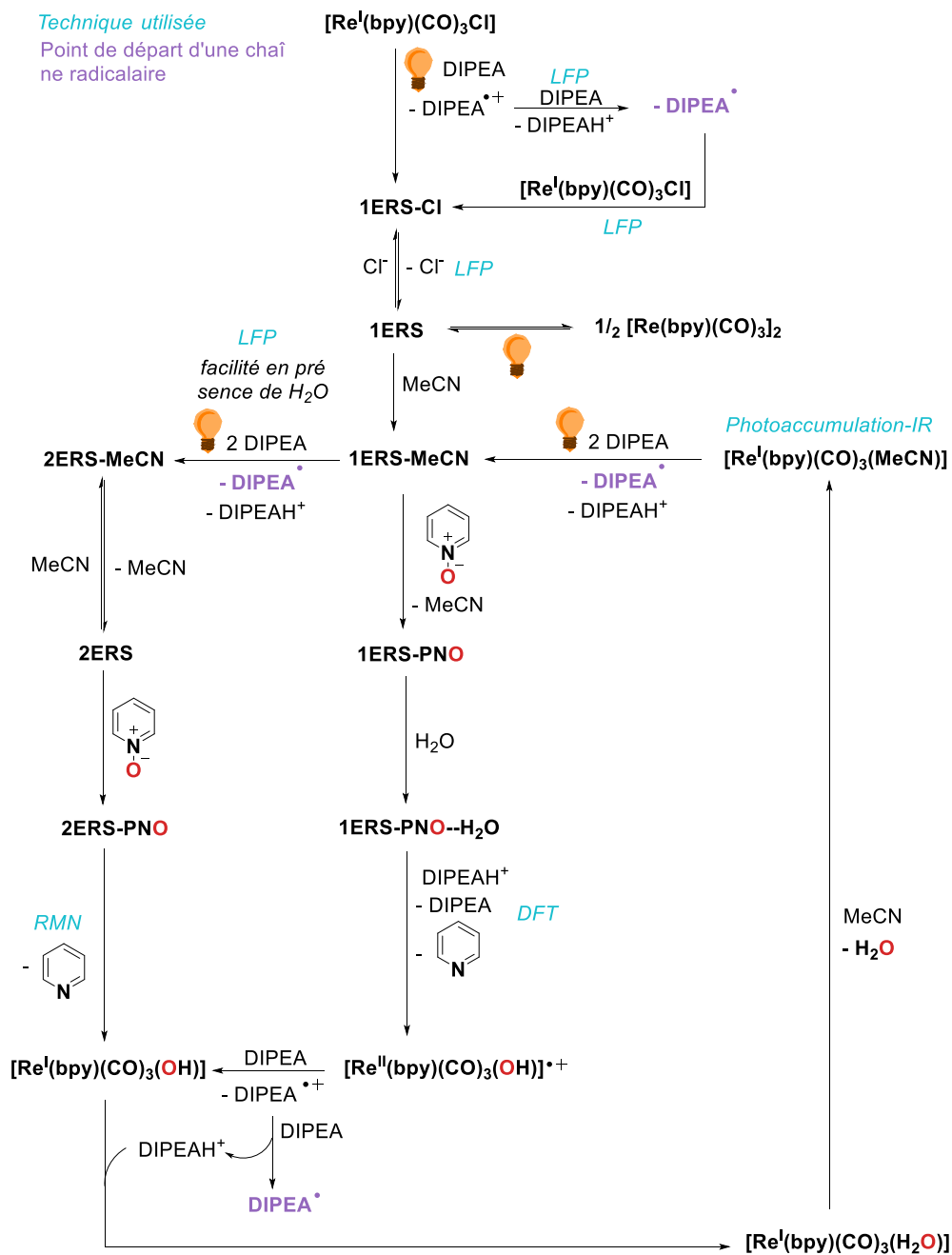


Schéma 54 : Bilan de l'étude du mécanisme de la désoxygénation photocatalytique de PNO.

Bibliographie

1. Hawecker, J., Lehn, J.-M. & Ziessel, R. Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 536–538 (1983).
2. Sullivan, B. P., Bolinger, C. M., Conrad, D., Vining, W. J. & Meyer, T. J. One- and two-electron pathways in the electrocatalytic reduction of CO₂ by fac-Re(bpy)(CO)₃Cl (bpy = 2,2'-bipyridine). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1414–1416 (1985).
3. Morimoto, T. *et al.* CO₂ capture by a rhenium(I) complex with the aid of triethanolamine. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16825–16828 (2013).
4. Hayashi, Y., Kita, S., Brunschwig, B. S. & Fujita, E. Involvement of a Binuclear Species with the Re–C(O)O–Re Moiety in CO₂ Reduction Catalyzed by Tricarbonyl Rhenium(I) Complexes with Diimine Ligands: Strikingly Slow Formation of the Re–Re and Re–C(O)O–Re Species from Re(dmb)(CO)₃S (dmb = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine, S = Solvent). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11976–11987 (2003).
5. Kalyanasundaram, K. Luminescence and redox reactions of the metal-to-ligand charge-transfer excited state of tricarbonylchloro-(polypyridyl)rhenium(I) complexes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **82**, 2401–2415 (1986).
6. Manbeck, G. F., Muckerman, J. T., Szalda, D. J., Himeda, Y. & Fujita, E. Push or Pull? Proton Responsive Ligand Effects in Rhenium Tricarbonyl CO₂ Reduction Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **119**, 7457–7466 (2015).
7. Smieja, J. M. & Kubiak, C. P. Re(bipy-tBu)(CO)₃Cl-improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies. *Inorg. Chem.* **49**, 9283–9289 (2010).
8. Benson, E. E. & Kubiak, C. P. Structural investigations into the deactivation pathway of the CO₂ reduction electrocatalyst Re(bpy)(CO)₃Cl. *Chem. Commun.* **48**, 7374–7376 (2012).
9. Kou, Y. *et al.* Direct Detection of Key Reaction Intermediates in Photochemical CO₂ Reduction Sensitized by a Rhenium Bipyridine Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6021–6030 (2014).
10. Schneider, T. W., Ertem, M. Z., Muckerman, J. T. & Angeles-Boza, A. M. Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ by Re(bpy)(CO)₃Cl from Differences in Carbon Isotope Discrimination. *ACS Catal.* **6**, 5473–5481 (2016).
11. Takeda, H., Koike, K., Inoue, H. & Ishitani, O. Development of an efficient photocatalytic system for CO₂ reduction using rhenium(I) complexes based on mechanistic studies. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2023–2031 (2008).
12. Keith, J. A., Grice, K. A., Kubiak, C. P. & Carter, E. A. Elucidation of the Selectivity of Proton-Dependent Electrocatalytic CO₂ Reduction by fac-Re(bpy)(CO)₃Cl. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15823–15829 (2013).
13. Sampson, M. D. *et al.* Direct observation of the reduction of carbon dioxide by rhenium bipyridine catalysts. *Energy Environ. Sci.* **6**, 3748–3755 (2013).
14. Smieja, J. M. *et al.* Kinetic and structural studies, origins of selectivity, and interfacial charge transfer in the artificial photosynthesis of CO. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 15646–15650 (2012).
15. Lang, P., Giereth, R., Tschierlei, S. & Schwalbe, M. Unexpected wavelength dependency of the photocatalytic CO₂ reduction performance of the well-known (bpy)Re(CO)₃Cl complex. *Chem. Commun.* **55**, 600–603 (2019).

16. Gotico, P. *et al.* Tracking Charge Accumulation in a Functional Triazole-Linked Ruthenium-Rhenium Dyad Towards Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *ChemPhotoChem* **5**, 654–664 (2021).
17. Gibson, D. H. & Yin, X. Synthesis and Reactions of fac-Re(dmbpy)(CO)₃X (dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl; X = COOH, COOMe, H, OH, and OCHO). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11200–11201 (1998).
18. Kurz, P., Probst, B., Spingler, B. & Alberto, R. Ligand Variations in [ReX(diimine)(CO)₃] Complexes: Effects on Photocatalytic CO₂ Reduction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2966–2974 (2006).
19. Konev, M. O., Cardinale, L. & von Wangelin, A. J. Catalyst-Free N-Deoxygenation by Photoexcitation of Hantzsch Ester. *Org. Lett.* **22**, 1316–1320 (2020).
20. Lecroq, W. *et al.* Metal-Free Deoxygenation of Amine N-Oxides: Synthetic and Mechanistic Studies. *ChemPhysChem* **22**, 1237–1242 (2021).
21. Tokumura, K., Goto, H., Kashiwabara, H., Kaneko, C. & Itoh, M. Formation and reaction of oxaziridine intermediate in the photochemical reaction of 6-cyanophenanthridine 5-oxide at low temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5643–5647 (1980).
22. Nakanishi, I. *et al.* Hydroxyl radical generation via photoreduction of a simple pyridine N-oxide by an NADH analogue. *Org. Biomol. Chem.* **3**, 3263 (2005).
23. Kim, K. D. & Lee, J. H. Visible-Light Photocatalyzed Deoxygenation of N-Heterocyclic N-Oxides. *Org. Lett.* **20**, 7712–7716 (2018).
24. An, J. H., Kim, K. D. & Lee, J. H. Highly Chemoselective Deoxygenation of N-Heterocyclic N-Oxides Using Hantzsch Esters as Mild Reducing Agents. *J. Org. Chem.* **86**, 2876–2894 (2021).
25. Marshall-Roth, T. *et al.* Nonclassical oxygen atom transfer reactions of oxomolybdenum(VI) bis(catecholate). *Chem. Commun.* **48**, 7826–7828 (2012).
26. Ren, W., Zi, G. & Walter, M. D. Synthesis, structure, and reactivity of a thorium metallocene containing a 2,2-bipyridyl ligand. *Organometallics* **31**, 672–679 (2012).
27. Zi, G. *et al.* Preparation and Reactions of Base-Free Bis(1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)uranium Oxide, Cp²UO. *Organometallics* **24**, 4251–4264 (2005).
28. Bichler, P., Sun, A. D., Patrick, B. O. & Love, J. A. Design, synthesis and coordination chemistry of sidearm substituted bisoxazoline ligands. *Inorganica Chim. Acta* **362**, 4546–4552 (2009).
29. Haran, N., Luz, Z. & Shporer, M. Kinetics of the electron transfer reaction in tetracyanoquinodimethan solutions studied by electron spin resonance. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4788–4790 (1974).
30. Fujita, E. & Muckerman, J. T. Why Is Re–Re Bond Formation/Cleavage in [Re(bpy)(CO)₃]₂ Different from That in [Re(CO)₅]₂? Experimental and Theoretical Studies on the Dimers and Fragments. *Inorg. Chem.* **43**, 7636–7647 (2004).
31. Klein, A., Vogler, C. & Kaim, W. The d in 18 + d Electron Complexes: Importance of the Metal/Ligand Interface for the Substitutional Reactivity of 'Re(0)' Complexes (α-diimine-)Re^I(CO)₃(X). *Organometallics* **15**, 236–244 (1996).
32. Smieja, J. M. *et al.* Manganese as a substitute for rhenium in CO₂ reduction catalysts: The importance of acids. *Inorg. Chem.* **52**, 2484–2491 (2013).
33. Johnson, F. P. A., George, M. W., Hartl, F. & Turner, J. J. Electrocatalytic Reduction of CO₂ Using the Complexes [Re(bpy)(CO)₃L]_n (n = +1, L = P(OEt)₃, CH₃CN; n = 0, L = Cl⁻, OTf⁻; bpy = 2,2'-Bipyridine; OTf⁻ = CF₃SO₃⁻) as Catalyst Precursors: Infrared Spectroelectrochemical Investigation. *Organometallics* **15**, 3374–3387 (1996).

34. Kubota, T., Nishikida, K., Miyazaki, H., Iwatani, K. & Oishi, Y. Electron Spin Resonance and Polarographic Studies of the Anion Radicals of Heterocyclic Amine *N*-Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5080–5090 (1968).
35. Kim, S. H., An, J. H. & Lee, J. H. Highly chemoselective deoxygenation of *N*-heterocyclic *N*-Oxides under transition metal-free conditions. *Org. Biomol. Chem.* **19**, 3735–3742 (2021).
36. Kelly-Rowley, A. M., Lynch, V. M. & Anslyn, E. V. Molecular Recognition of Enolates of Active Methylene Compounds in Acetonitrile. The Interplay between Complementarity and Basicity and the Use of Hydrogen Bonding to Lower Guest p*K*_s. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3438–3447 (1995).
37. Perrin, D. D. Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution. (1965).
38. Ishida, H., Tanaka, K. & Tanaka, T. Electrochemical CO₂ Reduction Catalyzed by [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ and [Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺. The Effect of pH on the Formation of CO and HCOO⁻. *Organometallics* **6**, 181–186 (1987).
39. Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N., Deronzier, A. & Ziessel, R. Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Mono(bipyridine)carbonylruthenium Complexes in Solution or as Polymeric Thin Films. *Inorg. Chem.* **33**, 2961–2967 (1994).
40. Ishida, H. *et al.* Ligand Effects of Ruthenium 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline Complexes on the Electrochemical Reduction of CO₂. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans* **21**, 2155–2160 (1990).
41. Kuramochi, Y., Ishitani, O. & Ishida, H. Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO₂ reduction using Re(I) and Ru(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.* **373**, 333–356 (2018).
42. Creutz, C., Schwarz, H. A., Wishart, J. F., Fujita, E. & Sutin, N. Thermodynamics and Kinetics of Carbon Dioxide Binding to Two Stereoisomers of a Cobalt(I) Macrocyclic in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3361–3371 (1991).
43. Tanaka, H., Tzeng, B.-C., Nagao, H., Peng, S.-M. & Tanaka, K. Comparative Study on Crystal Structures of [Ru(bpy)₂(CO)₂](PF₆)₂, [Ru(bpy)₂(CO)(C(O)OCH₃)]B(C₆H₅)₄.CH₃CN, and [Ru(bpy)₂(CO)(η¹-CO₂)]·3H₂O (bpy = 2,2'-Bipyridyl). *Inorg. Chem.* **32**, 1508–1512 (1993).
44. Stor, G. J., Hartl, F., van Outersterp, J. W. M. & Stufkens, D. J. Spectroelectrochemical (IR, UV/Vis) Determination of the Reduction Pathways for a Series of [Re(CO)₃(α-diimine)L']^{0/+} (L' = Halide, OTf, THF, MeCN, n-PrCN, PPh₃, P(OMe)₃) Complexes. *Organometallics* **14**, 1115–1131 (1995).

Chapitre IV

Désoxygénation photocatalytique des sulfoxydes

Table des matières

1.	Réaction d'intérêt : désoxygénation des sulfoxydes	160
1.1.	Propriétés des sulfoxydes	160
1.2.	Désoxygénation des sulfoxydes : intérêt, difficultés	161
1.3.	Etat de l'art de la désoxygénation des sulfoxydes	162
2.	Résultats et discussion	166
2.1.	Désoxygénation photocatalytique des sulfoxydes : premiers résultats	166
2.2.	Optimisation du système photocatalytique	167
3.	Conclusion et perspectives	172

1. Réaction d'intérêt : désoxygénation des sulfoxydes

1.1. Propriétés des sulfoxydes

Formule générale. Les sulfoxydes sont une classe de composés de la famille des oxydes de soufre. Ils sont décrits par la formule générique $RS(=O)-R'$, où R et R' représentent des groupements aromatiques ou aliphatiques. Les sulfoxydes sont pyramidaux du fait de la paire libre localisée sur l'atome de soufre. Un sulfoxyde peut donc être chiral si les groupements R et R' sont de nature différente. Cette caractéristique a stimulé son utilisation comme inducteur chiral pour la synthèse asymétrique.¹ De nombreux sulfoxydes sont utilisés comme médicaments, comme le sulindac (anti-inflammatoire non-stéroïdien), l'oméprazole (inhibiteur de la pompe à protons), l'armodafinil (stimulateur du système nerveux) (Schéma 55).²

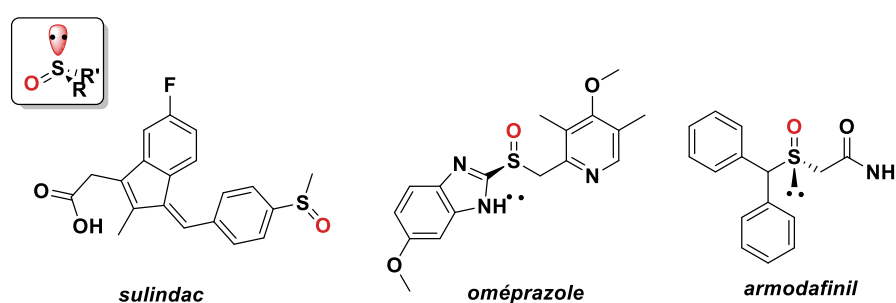


Schéma 55 : Formule générale d'un sulfoxyde et exemples de sulfoxydes biologiquement actifs.

Energie de liaison. La liaison $S=O$ est plus énergétique que la liaison $N-O$: 87-90 kcal/mol pour la liaison $S=O$ dans les sulfoxydes, contre 48 kcal.mol⁻¹ pour la liaison $N-O$ dans N_2O et 63 kcal.mol⁻¹ dans l'oxyde de pyridine.³ À titre comparatif, l'énergie d'un photon de longueur d'onde égale à 440 nm vaut 65 kcal.mol⁻¹. L'énergie de la liaison $S-O$ diminue lorsque l'atome de soufre est inclus dans un système aromatique.³

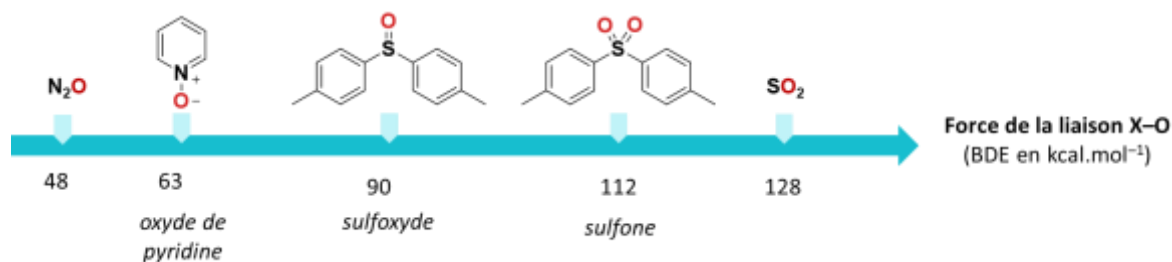


Figure 55 : Énergies de liaison de différents composés comportant une liaison X-O.

Oxydoréduction. Les sulfoxydes sont une classe d'oxydants faibles : par exemple, le potentiel standard du couple DMSO/DMS a été évalué à +0.16 V/ESH (ce qui correspond environ à -0.08 V/SCE).⁴ Ils sont utilisés en tant qu'oxydants doux dans la réaction d'oxydation de Swern notamment.⁵ Il existe toutefois une barrière d'activation élevée pour cette réduction, comme en témoigne le potentiel de demi-vague de -2,39 V/ECS pour le di-*p*-toluylsulfoxyde (1) qui a été étudié dans ce chapitre.⁶ À titre comparatif, ce potentiel est légèrement plus négatif que le potentiel de réduction à un électron de l'oxyde de pyridine qui vaut -2.30 V/ECS.⁷

1.2. Désoxygénation des sulfoxydes : intérêt, difficultés

La désoxygénation des sulfoxydes présente un intérêt synthétique, par exemple lorsqu'un sulfoxyde est utilisé comme inducteur chiral mais que la molécule cible est un thioéther. Les thioéthers cibles de la désoxygénation des sulfoxydes sont très représentés parmi les composés biologiquement actifs, comme le clopidogrel (antiagrégant plaquettaire), la cimétidine (antihistaminique), le méropénèm (antibiotique) (Schéma 56).^{2,8,9} Ils peuvent aussi être administrés comme promédicaments qui seront métabolisés en sulfoxydes dans l'organisme : c'est le cas par exemple de l'albendazol (vermifuge) ou de la mepitiostane (antagoniste des œstrogènes).² Dans la nature, la réduction des sulfoxydes joue un rôle important : la réduction du sulfoxyde de méthionine (produit d'oxydation de la méthionine, un acide aminé), catalysée par la méthionine sulfoxyde réductase, est suspectée de jouer un rôle dans la protection cellulaire contre le vieillissement.^{10,11}

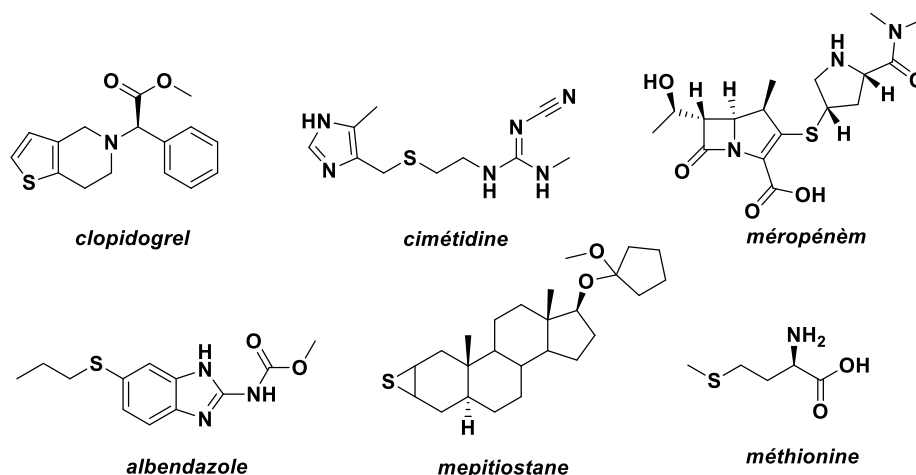


Schéma 56 : Exemples de thioéthers biologiquement actifs.^{2,8,11}

1.3. Etat de l'art de la désoxygénation des sulfoxydes

1.3.1. Méthodes thermiques et thermocatalytiques

Les méthodes de désoxygénation des sulfoxydes sont nombreuses (Schéma 57).¹²⁻¹⁴ Elles sont classées ici par type de réducteur : hydrures, composés oxophiles (dérivés du bore, silanes, phosphore trivalent), halogènes, H₂.

Avec des hydrures. Les hydrures NaBH₄,^{15,16} KBH₄,¹⁷ LiAlH₄¹⁸ sont utilisés pour réduire les sulfoxydes en sulfures.

Avec des composés oxophiles. La formation d'une liaison X-O forte (B-O, Si-O, P-O) peut être une stratégie pour désoxygéner un sulfoxyde. Par exemple, le catécholborane réduit les sulfoxydes à température ambiante avec formation concomitante d'oxyde de bore.¹⁹ Les silanes sont souvent utilisés comme réducteurs avec des catalyseurs comme B(C₆F₅)₃ ou Zn(OTf)₂ à haute température (de l'ordre de 100 °C),²⁰⁻²² ou avec des complexes de molybdène (III) à température ambiante.²³ Enfin, les dérivés du phosphore (III) sont courants pour désoxygéner les sulfoxydes. Ainsi, PPh₃ peut être utilisé avec un acide de Lewis comme BF₃ ou TiCl₄,^{24,25} avec un électrophile comme SOCl₂ en quantité catalytique;²⁶ avec CCl₄.²⁷ L'utilisation de PPh₃ avec un catalyseur de rhénium (V) à température ambiante a également été décrite.²⁸ Enfin, PCl₃ permet de réduire les sulfoxydes à 25 °C sans catalyseur.²⁹

Avec des halogènes. Des composés halogénés permettent de réduire les sulfoxydes de manière stœchiométrique : citons KI,³⁰ TiI₄,³¹ le système Br₂-HBr,³² les composés chlorés comme WCl₆ (ici avec un demi-équivalent de WCl₆).³³

Par hydrogénation en catalyse hétérogène. Divers systèmes ont été développés pour l'hydrogénation des sulfoxydes en catalyse hétérogène : des nanoparticules de ruthénium ;³⁴ des nanoparticules bimétalliques à base de platine et de molybdène ;³⁴ des nanoparticules de phosphore de nickel ;³⁶ des catalyseurs à base de cobalt et de molybdène.³⁷ L'hydrogénation se fait à température élevée.

Électroréduction. Plusieurs procédures de réduction électrochimiques des sulfoxydes ont été décrites, avec une cathode de plomb ou encore avec AlCl₃ issu de l'oxydation d'une anode en aluminium, jouant le rôle d'acide de Lewis pour activer la liaison S–O.^{38,39}

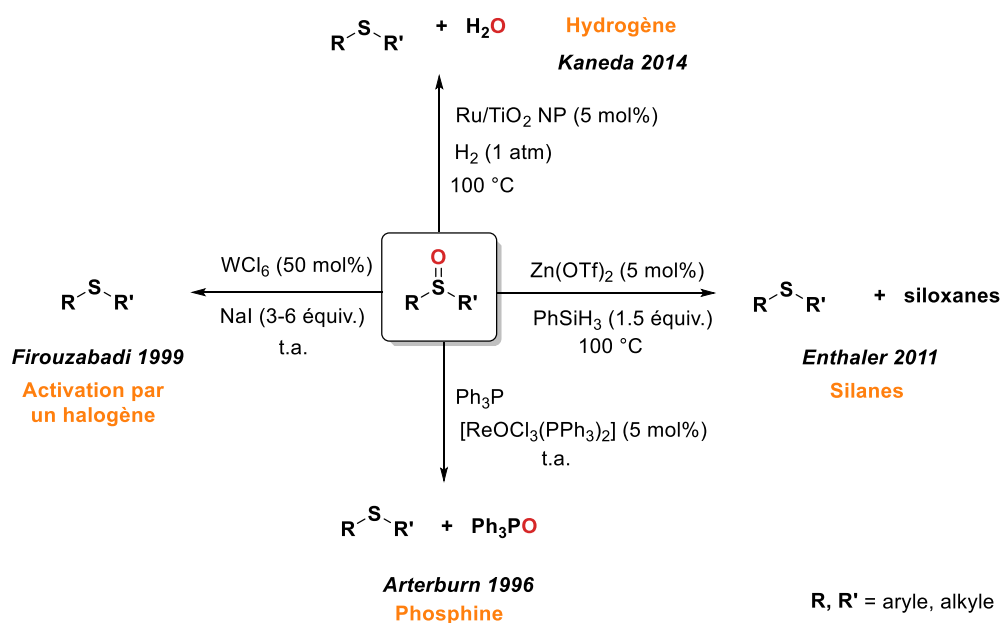


Schéma 57 : Exemples de voies catalytiques de désoxygénation des sulfoxydes.^{22,28,33,34}

1.3.2. Réactivité photochimique des sulfoxydes

Les sulfoxydes sont une classe de composés photoactifs. Trois types de réactions sont observables sous rayonnement UV (Schéma 58) : la désoxygénation,^{40,41} l'inversion stéréochimique du sulfoxyde,⁴² le clivage en α de l'atome de soufre.⁴³

La désoxygénation des sulfoxydes est une réactivité « contre-intuitive » car la liaison S–O est beaucoup plus forte que la liaison C–S (à titre d'exemple, pour le DMSO : $BDE_{C-S} = 53 \text{ kal.mol}^{-1}$ alors que $BDE_{S-O} = 86 \text{ kal.mol}^{-1}$).³ L'atome d'oxygène singulet issu de la photolyse est piégé par un accepteur de radicaux, par exemple le cyclohexène.⁴⁰ L'utilisation d'un sensibilisateur triplet comme la benzophénone, l'acridine ou le carbazole permet d'augmenter le rendement de désoxygénation.^{40,41,44} Il est proposé que la désoxygénation ait lieu à partir d'un état triplet du sulfoxyde.⁴⁵ Pour cette raison, cette réaction n'est décrite qu'avec les sulfoxydes aromatiques, qui ont des états triplets plus bas en énergie par rapport à leurs analogues aliphatiques.^{3,40}

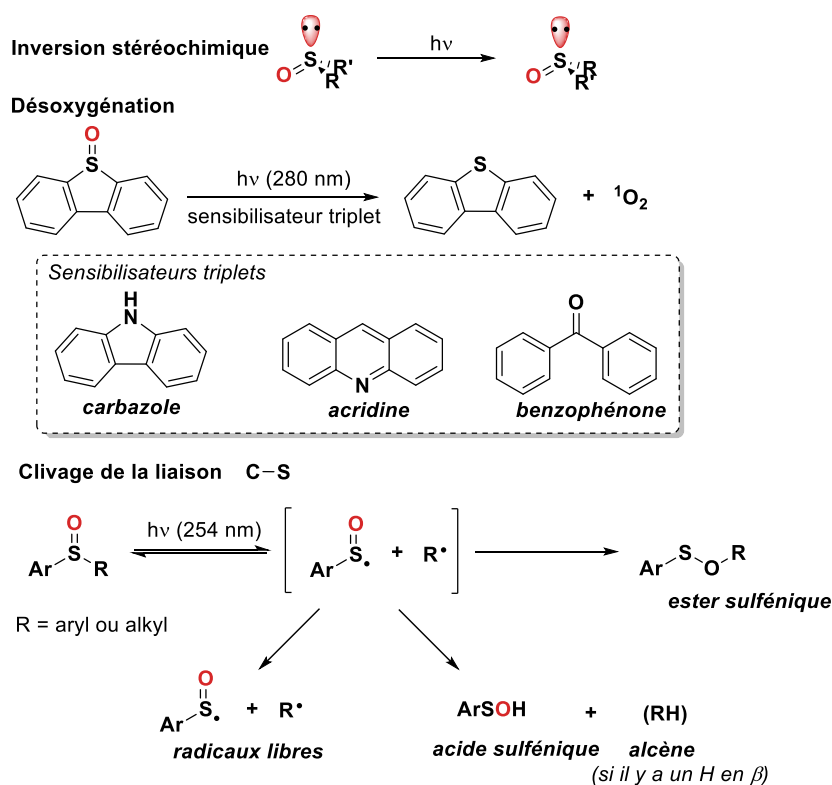


Schéma 58 : Réactivité des sulfoxydes sous irradiation UV.^{40,43,44}

1.3.3. Etat de l'art en photocatalyse homogène

Peu d'études décrivent la désoxygénation photocatalytique des sulfoxydes en système homogène. En 2020, le groupe de Rossi-Ashton publie une procédure photocatalytique utilisant des complexes d'iridium pour réaliser le transfert de l'oxygène du sulfoxyde sur la triphénylphosphine PPh_3 . Cette procédure est applicable à une large gamme de sulfoxydes, incluant les sulfoxydes aromatiques, les aliphatiques (comme le DMSO) ou encore les bromures d'arylsulfoxydes.

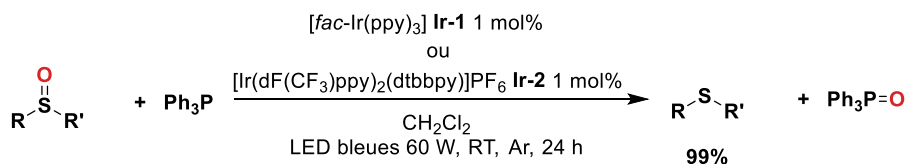


Schéma 59 : Désoxygénation photocatalytique des sulfoxydes par transfert d'atome d'oxygène sur une phosphine avec un catalyseur à l'iridium.⁴⁶

Deux photocatalyseurs performants ont été sélectionnés pour leurs performances : $[\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3]$ (**Ir-1**) et $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)$ (**Ir-2**). Les deux complexes possèdent des propriétés d'oxydoréduction très différentes, ce qui a conduit les auteurs à proposer un mécanisme différent pour chacun des deux catalyseurs.

- (i) **Cycle avec inhibition oxydante.** Le complexe **Ir-1** est trop peu oxydant dans son état excité ($E(\text{M}^*/\text{M}^- = +0,77 \text{ V/ECS})$) pour capter un électron de PPh_3 ($E(\text{Ph}_3\text{P}^{\bullet+}/\text{PPh}_3) = +0,98 \text{ V/ECS}$), donc ${}^3\text{Ir-1}^*$ est oxydé par un adduit sulfoxyde- PPh_3 postulé. Le complexe réduit $[\text{fac-Ir}^{\text{IV}}(\text{ppy})_3]$ est ensuite réduit par PPh_3 (Figure 56).
- (ii) **Cycle avec inhibition réductrice.** Le complexe **Ir-2** est suffisamment oxydant dans son état excité ($E(\text{M}^*/\text{M}^- = +1,68 \text{ V/ECS})$) pour capter un électron de PPh_3 en donnant un complexe d' Ir^{II} (Figure 57).

Dans les deux cas, le radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\bullet+}$ résultant est attaqué par le sulfoxyde pour former un adduit radicalaire à motif S-O-P qui subit une β -scission pour former l'oxyde de phosphine Ph_3PO et le radical cation sulfure. Ce dernier est enfin réduit soit par PPh_3 dans le cas (i), soit par le complexe d' Ir^{II} dans le cas (ii). Ces deux mécanismes reposent sur des chaînes radicalaires initiées par l'oxydation à un électron de PPh_3 permise soit par l'inhibition de l'état excité de ${}^3\text{Ir}^*$ soit par la réduction d'un complexe d' Ir^{IV} issu d'une oxydation photoinitiée.

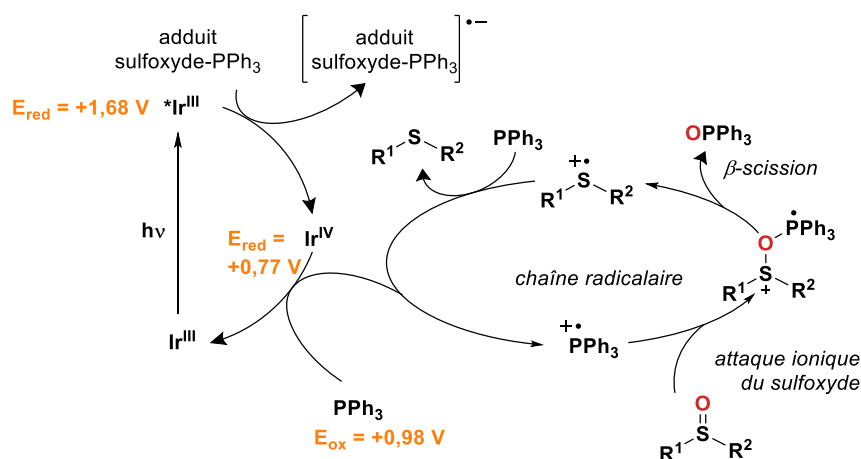


Figure 56 : Mécanisme (i) par inhibition oxydante proposé pour la désoxygénation des sulfoxydes avec le photocatalyseur **Ir-1**

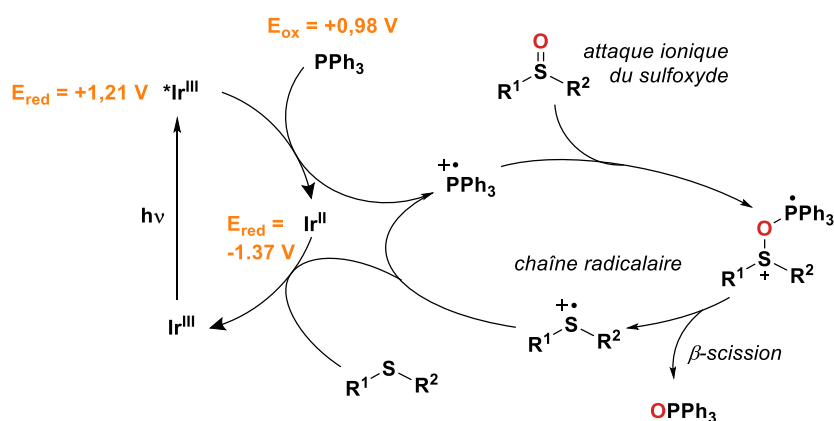


Figure 57 : Mécanisme (ii) par inhibition réductrice proposé pour la désoxygénation des sulfoxydes avec le photocatalyseur **Ir-2**

2. Résultats et discussion

Note : tous les rendements donnés dans ce chapitre ont été déterminés par intégration des signaux en RMN ^1H du brut réactionnel.

2.1. Désoxygénation photocatalytique des sulfoxydes : premiers résultats

Pour commencer le projet, nous avons décidé d'utiliser le photocatalyseur classique [*fac*-Ir(ppy) $_3$] (**Ir-1**) en quantité catalytique de 2 mol%. L'amine aliphatique DIPEA a été choisie comme donneur sacrificiel, notamment parce que la combinaison **Ir-1**/DIPEA est efficace en chimie

de réduction.⁴⁷ La source d'irradiation utilisée est constituée de deux LED Kessil bleues (45 W) avec un spectre d'émission centré autour de 440 nm. Le substrat modèle de cette étude est le di-*p*-touylsulfoxyde (**1**).

Les premiers résultats donnent un rendement en thioéther (**2**) encourageant de 21% après 16 heures d'irradiation. L'analyse RMN ¹H montre que la réaction produit de l'eau et de l'éthanal, provenant de la réaction avec l'eau de l'iminium issu de la dégradation de DIPEA (voir partie expérimentale).⁴⁸ La conversion n'est pas terminée mais continue si l'on poursuit l'irradiation : le catalyseur n'est pas désactivé. Le thioéther (**2**) est le seul produit soufré de la réaction.

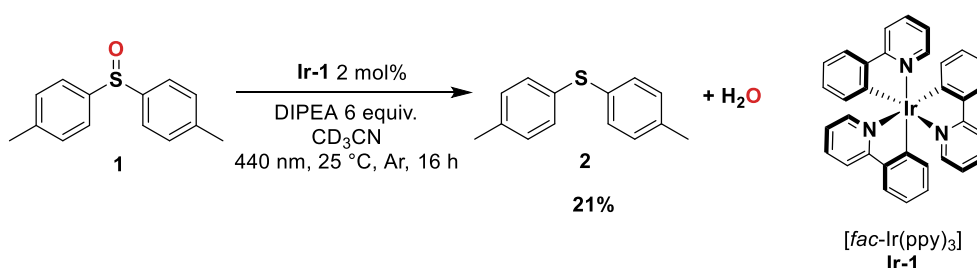


Schéma 60 : Premiers résultats en désoxygénation photocatalytique de **1** – conditions : **Ir-1** (1 μ mol, 2 mol%), sulfoxyde **1** (50 μ mol), DIPEA (300 μ mol, 6 équiv.), solvant, argon, LED Kessil (440 nm), 25 °C, 16 h, étalon interne : mésitylène.

2.2. Optimisation du système photocatalytique

L'optimisation du système a été faite sur les paramètres suivants : (i) choix du donneur sacrificiel, (ii) choix du catalyseur, (iii) choix du solvant. Dans un souci d'efficacité, l'optimisation du système a été réalisée en comparant les rendements après 16 h d'irradiation, même si le système catalytique n'est pas désactivé après 16 h.

2.2.1. Choix du donneur sacrificiel

Les amines tertiaires émergent comme une classe de donneurs sacrificiels efficaces pour la désoxygénation des sulfoxydes, avec des rendements compris entre 21% et 30% avec TEA, TEOA et DIPEA (Tableau 10, entrées 1 à 3). En revanche, l'ester de Hantzsch et l'ascorbate de sodium donnent des rendements inférieurs à 11% (Tableau 10, entrées 4 et 5). Le faible rendement de 11% obtenu avec l'ester de Hantzsch peut être lié à son potentiel d'oxydation plutôt élevé : +0,89 V/ECS.

Le pourcentage de conversion après 16 h est d'autant plus élevé que le potentiel d'oxydation du donneur est proche du potentiel de réduction du complexe oxydé $[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{ppy})_3]$ qui vaut +0,77 V/ECS.

L'amine tertiaire TEOA est le meilleur donneur d'électron sacrificiel de l'étude. Ses produits d'oxydation n'ont pas pu être identifiés. Un coproduit a été détecté en RMN ^1H mais sa signature ne correspond pas aux sous-produits d'oxydation classiques de TEOA qui sont l'aldéhyde **3**, l'iminium **4**, l'amine secondaire **5** ou l'éthanal (**6**) (Figure 58) (voir partie expérimentale).^{48,49} Il est possible que ce sous-produit soit l'accepteur d'oxygène dans la réaction, car contrairement au système avec DIPEA, l'eau n'a pas été détectée avec TEOA en RMN ^1H .

Tableau 10 : Influence du donneur d'électron sacrificiel – conditions : **Ir-1** (1 μmol , 2 mol%), **1** (50 μmol), TEOA (300 μmol , 6 équiv.), solvant, argon, LED Kessil (440 nm), 25 °C, 16 h, étalon interne : mésitylène. Références : [a] : mesuré (voir partie expérimentale) ; [b],⁵⁰ [c],⁵¹ [d],⁵² [e].⁵³ Les structures des donneurs d'électrons sacrificiels utilisés sont explicitées au chapitre II, partie 3.2.

Entrée	Donneur sacrificiel	Nombre d'équiv.	E^{ox} (V/ECS)	Solvant	Rendement après 16 h (%)
1	DIPEA	6	+0,72 ^[a]	CD_3CN	21
2	TEA	6	+0,69 ^[b]	CD_3CN	21
3	TEOA	6	+0,82 ^[c]	CD_3CN	32
4	Ascorbate de sodium	6	+0,5 ^[d]	CD_3CN	6,5
5	Ester de Hantzsch	6	+0,89 ^[e]	CD_3CN	11

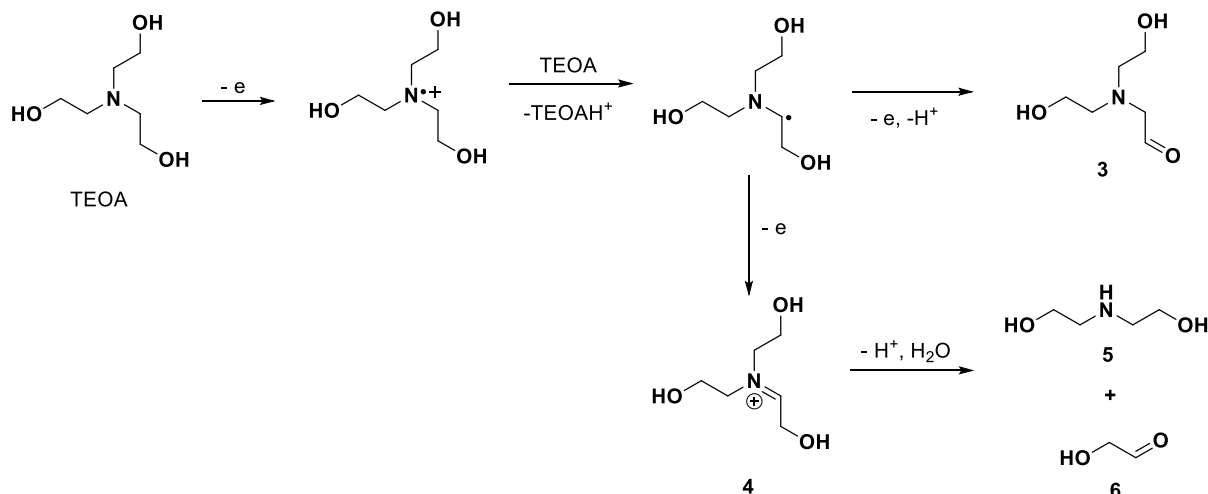


Figure 58: Voies de dégradations classiques de la triéthanolamine en photocatalyse.⁴⁹

2.2.2. Choix du photocatalyseur

Les performances en désoxygénation des sulfoxydes d'une collection de photocatalyseurs à base d'iridium ont été comparées. Le complexe hétéroleptique **Ir-2** présente des performances améliorées par rapport à **Ir-1** pris comme point de départ de l'étude : 38% de rendement après 16 h d'irradiation pour **Ir-2** contre 32% pour **Ir-1** (Tableau 11, entrées 1-2). Le photocatalyseur **Ir-3** ([Ir(*p-F*-ppy)₃] donne le meilleur résultat : 96% de rendement après 16 h (Tableau 11, entrée 3). Les catalyseurs **Ir-4** et **Ir-5** sont peu performants, avec seulement 14% et 8,3% de rendement après 16 h respectivement (Tableau 11, entrées 4-5). Le catalyseur **Ir-3** a fourni les meilleures performances pour désoxygéner le sulfoxyde **1** et a par conséquent été sélectionné pour la suite de l'optimisation.

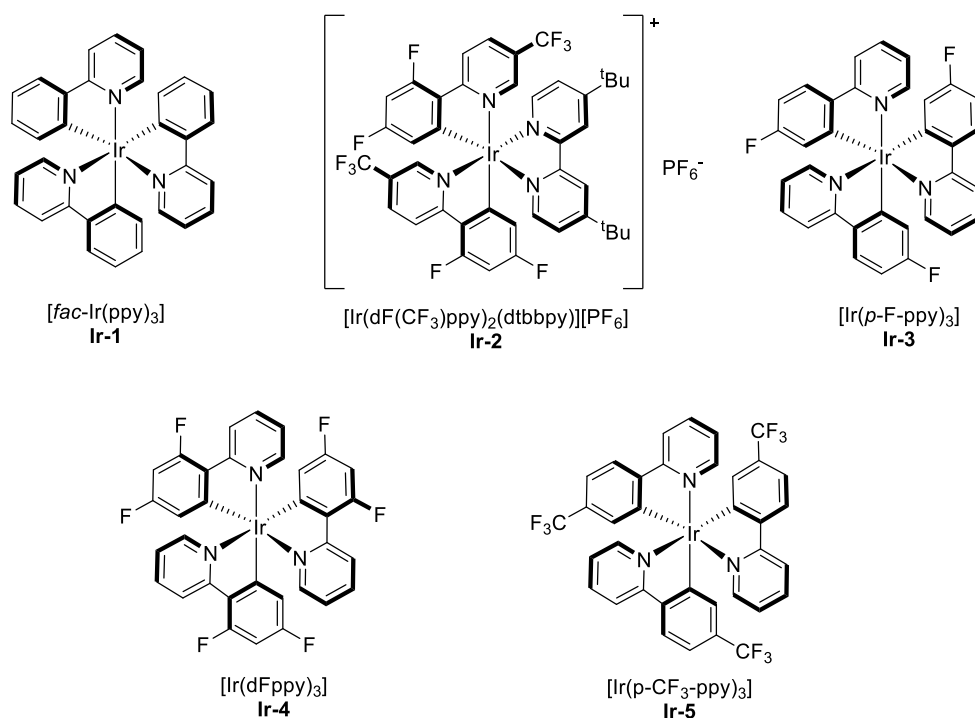
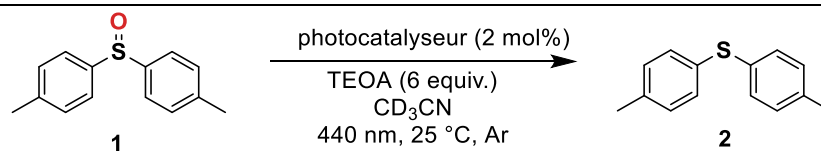


Schéma 61 : Structures des photocatalyseurs utilisés pour l'optimisation.

L'analyse des descripteurs photophysiques et d'oxydoréduction des complexes d'iridium étudiés ne permet de dresser aucune corrélation avec leurs performances en désoxygénation. Toutefois, il semble qu'un état triplet relativement faible en énergie comme c'est le cas pour **Ir-4** et **Ir-5** (Tableau 11, entrées 4-5) soit lié à des performances catalytiques moins bonnes. Notons toutefois que l'état triplet de **1** a une énergie de 3,34 eV et n'est par conséquent pas accessible depuis les états triplets des catalyseurs étudiés, tous inférieurs à 2,87 eV (Tableau 11).⁵⁴

Tableau 11 : Performances et propriétés des photocatalyseurs utilisés lors de l'optimisation – conditions : photocatalyseur (1 μ mol, 2 mol%), **1** (50 μ mol), TEOA (300 μ mol, 6 équiv.), solvant, argon, LED Kessil (440 nm), 25 °C, 16 h, étalon interne : mésitylène. Référence pour les propriétés des catalyseurs.⁵⁵



Entrée	Catalyseur	E(M*) (eV)	E(M/M-)	E(M+/M*)	E(M*/M-)	E(M+/M)	Rendement (%)
1	Ir-1	2,5	-2,19	-1,73	0,31	0,77	32
2	Ir-2	2,58	-1,37	-0,89	1,21	1,69	38

3	Ir-3	2,87	-2,18	-1,91	0,69	0,96	96
4	Ir-4	2,23	-1,87	-1,28	0,36	0,94	14
5	Ir-5	2,45	-2,18	-1,70	0,59	1,07	8,3

2.2.3. Choix du solvant

Parmi les solvants utilisés lors de l'optimisation, l'acétonitrile et le DMF deutérés donnent les meilleurs résultats : 96% et 78% après 16 h d'irradiation respectivement (Tableau 12, entrées 1-2). L'acétone, le dichlorométhane, le THF et le benzène deutérés donnent des rendements faibles en comparaison, entre 8,3% et 24% après 16 h d'irradiation (Tableau 12, entrées 3-6). La réaction est plus efficace dans les solvants polaires.

Tableau 12 : Influence du solvant sur le rendement après 16 h d'irradiation – conditions : Ir-3 (1 μ mol, 2 mol%), sulfoxyde **1** (50 μ mol), TEOA (300 μ mol, 6 equiv.), solvant, argon, LED Kessil (440 nm), 25 °C, 16 h, étalon interne : mésitylène. Référence [a].⁵⁶

Entrée	Solvant	$\epsilon^{[a]}$ (F.m-1)	Rendement après 16 h d'irradiation (%)
1	CD ₃ CN	37	96
2	DMF-d7	38	78
3	Acétone-d6	21	24
4	CD ₂ Cl ₂	9,1	8,3
5	THF-d8	7,5	20
6	C ₆ D ₆	2,3	14

Ainsi, la désoxygénation de **1** a pu être réalisée avec 96% de rendement en 16 h (Schéma 62). Des expériences de contrôle montrent que la présence de toutes les espèces (Ir-3, TEOA, photons) est nécessaire pour obtenir le thioéther **2** (voir partie expérimentale). L'étude de l'évolution du rendement en thioéther **2** sous une séquence de périodes d'irradiation entrecoupées de périodes dans le noir montre que le rendement n'évolue pas sans irradiation : si des chaînes radicalaires sont impliquées dans le mécanisme, elles sont de courte durée.

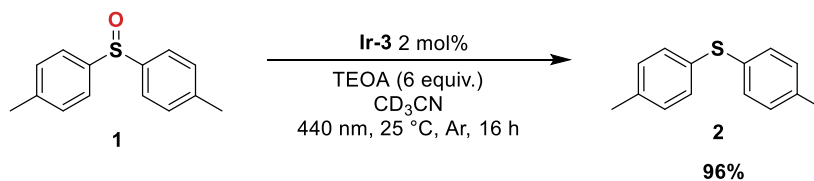


Schéma 62 : Système optimisé pour la désoxygénation photocatalytique de 1 - conditions : Ir-3 (1 μmol , 2 mol%), 1 (50 μmol), TEOA (300 μmol , 6 équiv.), CD_3CN , argon, LED Kessil (440 nm), 25 °C, 16 h, étalon interne : mésitylène.

3. Conclusion et perspectives

Une méthode photocatalytique a été développée pour désoxygéner la liaison S–O dans le di-*p*-toluylsulfoxyde (**1**). Cette réaction s’effectue à 25 °C avec **Ir-3** ($[\text{Ir}(p\text{-F-ppy})_3]$) à 2 mol% dans l’acétonitrile ; le donneur sacrificiel d’électron est la triéthanolamine. La désoxygénation est terminée après 16 h d’irradiation, avec un rendement de 96% en di-*p*-toluylthioéther (**2**). La méthode développée permet d’éviter l’emploi de réactifs excessivement dangereux et/ou toxiques souvent requis pour réaliser cette réaction. Il est intéressant de constater que la réaction fonctionne sans réactif oxophile ni acide de Lewis, deux types de composés qui permettent de faciliter la réduction des sulfoxydes.

A présent, il conviendra d’étudier l’applicabilité de la méthodologie développée à d’autres substrats. L’identification du co-produit oxygéné serait souhaitable ; un produit détecté en RMN ^1H suggère que l’oxygène a été transféré sur un produit issu de la TEOA. Enfin, les résultats obtenus lors de l’optimisation sèment quelques indices mécanistiques qui mériteraient une étude complète pour être confirmés.

Bibliographie

1. Carreno, M. C. Applications of Sulfoxides to Asymmetric Synthesis of Biologically Active Compounds. *Chem. Rev.* **95**, 1717–1760 (1995).
2. Surur, A. S., Schulig, L. & Link, A. Interconnection of sulfides and sulfoxides in medicinal chemistry. *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **352**, 1800248 (2019).
3. Jenks, W. S., Matsunaga, N. & Gordon, M. Effects of Conjugation and Aromaticity on the Sulfoxide Bond. *J. Org. Chem.* **61**, 1275–1283 (1996).
4. Wood, P. M. The redox potential for dimethyl sulfoxide reduction to dimethyl sulphide. *FEBS Lett.* **124**, 11–14 (1981).
5. Omura, K. & Swern, D. Oxidation of alcohols by “activated” dimethyl sulfoxide. a preparative, steric and mechanistic study. *Tetrahedron* **34**, 1651–1660 (1978).
6. Charlesworth, P., Lee, W. & Jenks, W. S. Mechanisms of excited state quenching by aromatic sulfoxides. *J. Phys. Chem.* **100**, 15152–15155 (1996).
7. Kubota, T., Nishikida, K., Miyazaki, H., Iwatani, K. & Oishi, Y. Electron Spin Resonance and Polarographic Studies of the Anion Radicals of Heterocyclic Amine *N*-Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5080–5090 (1968).
8. Feng, M., Tang, B., Liang, S. & Jiang, X. Sulfur Containing Scaffolds in Drugs: Synthesis and Application in Medicinal Chemistry. *Curr Top Med Chem.* **16**, 1200–1216 (2016).
9. www.vidal.fr. (2022).
10. Weissbach, H., Resnick, L. & Brot, N. Methionine sulfoxide reductases: history and cellular role in protecting against oxidative damage. *Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteomics* **1703**, 203–212 (2005).
11. Brot, N., Weissbach, L., Werth, J. & Weissbach, H. Enzymatic reduction of protein-bound methionine sulfoxide. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **78**, 2155–2158 (1981).
12. Madesclaire, M. Reduction of sulfoxides to thioethers. *Tetrahedron* **44**, 6537–6580 (1988).
13. Drabowicz, J., Numata, T. & Oae, S. Deoxygenation of sulfoxides. A review. *Org. Prep. Proced. Int.* **9**, 63–83 (1977).
14. Shiri, L. & Kazemi, M. Deoxygenation of sulfoxides. *Res. Chem. Intermed.* **43**, 6007–6041 (2017).
15. Karimi, B. & Zareyee, D. Rapid, Efficient and Chemoselective Deoxygenation of Sulfoxides to Thioethers Using NaBH₄/I₂. *Synthesis (Stuttg)*. **34**, 335 (2003).
16. Chasar, D. W. A Facile Quantitative Reduction of Sulfoxides. *J. Org. Chem.* **36**, 613–614 (1971).
17. Zhang, J. *et al.* Mild and Efficient Deoxygenation of Sulfoxides to Sulfides Using HfCl₄/KBH₄ System. *Synth. Commun.* **40**, 1794–1801 (2010).
18. Drabowicz, J. & Mikolajczyk, M. A Mild and Efficient Reduction of Sulphoxides by means of Lithium Alanate and Titanium(IV) Chloride. *Synthesis (Stuttg)*. 527–528 (1976).
19. Harrison, D. J. *et al.* A gentle and efficient route for the deoxygenation of sulfoxides using catecholborane (HBcat; cat = 1,2-O₂C₆H₄). *Tetrahedron Lett.* **45**, 8493–8496 (2004).
20. Ding, F. *et al.* B(C₆F₅)₃-Catalyzed Deoxygenation of Sulfoxides and Amine *N*-Oxides with Hydrosilanes. *European J. Org. Chem.* **2017**, 3427–3430 (2017).
21. Porwal, D. & Oestreich, M. B(C₆F₅)₃-Catalyzed Reduction of Sulfoxides and Sulfones to Sulfides with Hydrosilanes. *Synthesis (Stuttg)*. **49**, (2017).

22. Enthaler, S. A straightforward zinc-catalysed reduction of sulfoxides to sulfides. *Catal. Sci. Technol.* **1**, 104–110 (2011).
23. Krackl, S., Company, A., Enthaler, S. & Driess, M. Low-Valent Molybdenum-Based Dual Pre-Catalysts for Highly Efficient Catalytic Epoxidation of Alkenes and Deoxygenation of Sulfoxides. *ChemCatChem* **3**, 1186–1192 (2011).
24. Harry Szmant, H., Cox, O. & Howard and F Olszewski, H. W. The Acid-Catalyzed Reaction of Triphenylphosphine with Sulfoxides. *J. Org. Chem.* **31**, 1595–1598 (1966).
25. Kikuchi, S., Konishi, H. & Hashimoto, Y. The deoxygenation of sulfoxide mediated by the Ph₃P/Lewis acid combination and the application to the kinetic resolution of racemic phosphines using optically active sulfoxide. *Tetrahedron* **61**, 3587–3591 (2005).
26. Jang, Y., Kim, K. T. & Jeon, H. B. Deoxygenation of sulfoxides to sulfides with thionyl chloride and triphenylphosphine: Competition with the Pummerer reaction. *J. Org. Chem.* **78**, 6328–6331 (2013).
27. Castrillon, J. P. A. & Szmant, H. H. Reduction of Sulfoxides by Triphenylphosphine and Carbon Tetrachloride. *J. Org. Chem.* **30**, 1338–1339 (1965).
28. Arterburn, J. B. & Perry, M. C. Rhenium Catalyzed Sulfoxide Reduction. *Tetrahedron Lett.* **37**, 7941–7944 (1996).
29. Zhao, X., Zheng, X., Yang, B., Sheng, J. & Lu, K. Deoxygenation of sulphoxides to sulphides with trichlorophosphane. *Org. Biomol. Chem.* **16**, 1200–1204 (2018).
30. Bahrami, K., Khodaei, M. M. & Sheikh Arabi, M. TAPC-promoted oxidation of sulfides and deoxygenation of sulfoxides. *J. Org. Chem.* **75**, 6208–6213 (2010).
31. Shimizu, M., Shibuya, K. & Hayakawa, R. Chemoselective Deoxygenation of Sulfoxides with Titanium Tetraiodide. *Synlett* **10**, 1437–1438 (2000).
32. Aida, T., Furukawa, N. & Oae, S. Catalytic reduction of dimethyl sulfoxide and other sulfoxides with bromine - hydrobromic acid system. *Tetrahedron Lett.* **39**, 3853–3856 (1973).
33. Firouzabadi, H. & Karimi, B. Efficient Deoxygenation of Sulfoxides to Thioethers and Reductive Coupling of Sulfonyl Chlorides to Disulfides with Tungsten Hexachloride. *Synthesis (Stuttg.)* **3**, 500–502 (1999).
34. Mitsudome, T., Takahashi, Y., Mizugaki, T., Jitsukawa, K. & Kaneda, K. Hydrogenation of sulfoxides to sulfides under mild conditions using ruthenium nanoparticle catalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 8348–8351 (2014).
35. Kuwahara, Y., Yoshimura, Y., Haematsu, K. & Yamashita, H. Mild Deoxygenation of Sulfoxides over Plasmonic Molybdenum Oxide Hybrid with Dramatic Activity Enhancement under Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 9203–9210 (2018).
36. Fujita, S. *et al.* Nickel phosphide nanoalloy catalyst for the selective deoxygenation of sulfoxides to sulfides under ambient H₂ pressure. *Org. Biomol. Chem.* **18**, 8827–8833 (2020).
37. Yao, K. *et al.* Efficient hydrodeoxygenation of sulfoxides into sulfides under mild conditions using heterogeneous cobalt-molybdenum catalysts. *Green Chem.* **22**, 39–43 (2020).
38. Edinger, C. & Waldvogel, S. R. Electrochemical deoxygenation of aromatic amides and sulfoxides. *European J. Org. Chem.* **2014**, 5144–5148 (2014).
39. Kong, Z., Pan, C., Li, M., Wen, L. & Guo, W. Scalable electrochemical reduction of sulfoxides to sulfides. *Green Chem.* **23**, 2773–2777 (2021).
40. Gurria, G. M. & Posner, G. H. Photochemical Deoxygenation of Aryl Sulfoxides. *J. Org. Chem.* **38**, 2419–2420 (1973).
41. Rockafellow, E. M., McCulla, R. D. & Jenks, W. S. Deoxygenation of dibenzothiophene-S-oxide and dibenzoselenophene-Se-oxide: A comparison of direct and sensitized photolysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **198**, 45–51 (2008).

42. Mislow, K. *et al.* Light-Induced Pyramidal Inversion of Sulfoxides¹. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4958–4959 (1965).
43. Darmanyan, A. P., Gregory, D. D., Guo, Y. & Jenks, W. S. Generation and Decay of Aryl Sulfinyl and Sulfenyl Radicals: A Transient Absorption and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **101**, 6855–6863 (1997).
44. Cubbage, J. W. *et al.* Bimolecular photoreduction of aromatic sulfoxides. *J. Org. Chem.* **66**, 8621–8628 (2001).
45. Stoffregen, S. A., Lee, S. Y., Dickerson, P. & Jenks, W. S. Computational investigation of the photochemical deoxygenation of thiophene-S-oxide and selenophene-Se-oxide. *Photochem. Photobiol. Sci.* **13**, 431–438 (2014).
46. Clarke, A. K., Parkin, A., Taylor, R. J. K., Unsworth, W. P. & Rossi-Ashton, J. A. Photocatalytic Deoxygenation of Sulfoxides Using Visible Light: Mechanistic Investigations and Synthetic Applications. *ACS Catal.* **10**, 5814–5820 (2020).
47. Chatterjee, A. & König, B. Birch-Type Photoreduction of Arenes and Heteroarenes by Sensitized Electron Transfer. *Angew. Chemie* **131**, 14427–14432 (2019).
48. Hu, J., Wang, J., Nguyen, T. H. & Zheng, N. The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis. *Beilstein J. Org. Chem.* **9**, 1977–2001 (2013).
49. Pellegrin, Y. & Odobel, F. Les donneurs d'électron sacrificiels pour la production de combustible solaire. *Comptes Rendus Chim.* **20**, 283–295 (2017).
50. Chow, Y. L., Danen, W. C., Nelsen, S. F. & Rosenblatt, D. H. Nonaromatic aminium radicals. *Chem. Rev.* **78**, 243–274 (1978).
51. Kalyanasundaram, K., Kiwi, J. & Grätzel, M. Hydrogen Evolution from Water by Visible Light, a Homogeneous Three Component Test System for Redox Catalysis. *Helv. Chim. Acta* **61**, 2720–2730 (1978).
52. Macartney, D. H. & Sutin, N. The oxidation of ascorbic acid by tris(2,2'-bipyridine) complexes of osmium(III), ruthenium(III) and nickel(III) in aqueous media: Applications of the Marcus cross-relation. *Inorganica Chim. Acta* **74**, 221–228 (1983).
53. Zhu, X. Q., Zhang, M. T., Yu, A., Wang, C. H. & Cheng, J. P. Hydride, hydrogen atom, proton, and electron transfer driving forces of various five-membered heterocyclic organic hydrides and their reaction intermediates in acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2501–2516 (2008).
54. Jenks, W. S., Lee, W. & Shutters, D. Photochemistry and Photophysics of Aromatic Sulfoxides. 1 Characterization of the Triplets at Cryogenic Temperatures. *J. Phys. Chem.* **98**, 2282–2289 (1994).
55. Singh, A. *et al.* Facile synthesis and complete characterization of homoleptic and heteroleptic cyclometalated Iridium(III) complexes for photocatalysis. *J. Organomet. Chem.* **776**, 51–59 (2015).
56. Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G. & Tatchell, A. R. *Vogel's Practical Organic Chemistry*. (Longman, 1989).

Chapitre V

Conclusion générale

1 Conclusions relatives à la désoxygénation de N₂O

Maîtriser la rupture de la liaison N–O est une clé de la fermeture du cycle de l'azote dans la mesure où les activités humaines conduisent à l'accumulation des formes activées de l'azote dans l'environnement. Au cours de cette thèse, la question de la rupture de la liaison N–O a tout d'abord été abordée avec le cas de N₂O, gaz à effet de serre puissant, nocif pour la couche d'ozone et cinétiquement interte. La difficulté de l'activation catalytique de N₂O ligand peu coordinant a été surmontée par une stratégie photocatalytique inspirée de la désoxygénation de CO₂. L'utilisation des dérivés de [Re(bpy)(CO)₃Cl] a permis de réaliser la désoxygénation photocatalytique de N₂O avec des bons rendements en conditions douces.

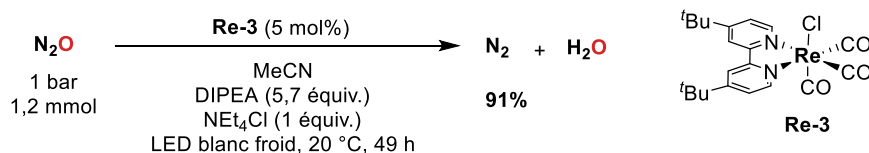


Schéma 63 : Désoxygénation photocatalytique de N₂O

La modification du ligand bipyridine montre (i) une activité catalytique qui croît avec le caractère électrodonneur du substituant, (ii) une stabilité accrue lorsque le ligand est stériquement encombré. Ce dernier effet peut être dû à l'inhibition de phénomènes de dimérisation de l'espèce active comme cela avait été observé dans le cas de CO₂. La réaction est accélérée en présence d'eau ou d'une source d'ions chlorures. Ces résultats appellent une étude mécanistique sur la base des résultats présentés au chapitre III sur la désoxygénation des oxydes de pyridine. Les questions mécanistiques seront similaires et concerneront l'identité de l'espèce active, le mode de transfert des protons, l'origine des deux électrons nécessaires à la réduction et l'occurrence éventuelle d'une étape de coordination. Des études en LFP, photoaccumulation-IR ou UV-visible et computationnelles seront pertinentes à cet effet.

Dans le prolongement des résultats obtenus, il serait intéressant de développer des systèmes catalytiques fonctionnant avec des métaux plus abondants que le rhénium. À cet effet, il sera pertinent de s'inspirer de l'état de l'art en photocatalyse de réduction de CO₂. Certains électrocatalyseurs de réduction de CO₂ pourront également se révéler efficaces ; le groupe de Costentin a montré que des complexes de manganèse (I) à ligand bipyridine permettent

d'électrocatalyser la réduction de N_2O – toutefois ceux-ci sont généralement photosensibles.¹ Par ailleurs, l'utilisation d'un donneur sacrificiel pétrosourcé est un point négatif considérable de notre système, même si les iminiums peuvent être réhydrogénés.² Le couplage de la désoxygénation de N_2O à l'oxydation de l'eau dans un dispositif photoélectrochimique serait une réponse élégante à ce problème.

Plusieurs directions peuvent à présent être empruntées pour continuer ce projet. Il serait par exemple intéressant de photocatalyser le transfert d'oxygène de N_2O à un substrat organique, pour élargir le domaine d'application de N_2O comme oxydant « vert ». Dans une perspective de dépollution, l'extension de la photocatalyse de réduction de N_2O conduirait naturellement vers l'étude de la réduction d'autres polluants à liaison N–O comme les nitrites ou les nitrates.

2 Conclusions relatives à la désoxygénation des oxydes d'azote organiques

Le système de désoxygénation de N_2O a été étendu avec succès à la désoxygénation photocatalytique de la liaison N–O dans les oxydes d'azote organiques en conditions douces. L'optimisation a montré principalement une influence très bénéfique de l'addition d'eau et de l'augmentation du flux de photons. La réaction a pu être développée dans une version alternative sans solvant pétrosourcé dans le diméthylcarbonate sans perte de rendement avec toutefois un temps de réaction plus long. Une gamme large d'oxydes d'amine ont pu être désoxygénés avec la procédure optimisée, comprenant des produits photosensibles et des motifs d'intérêt en chimie médicinale. En guise de prolongement, la désoxygénation des oxydes d'amine aliphatiques serait intéressante.

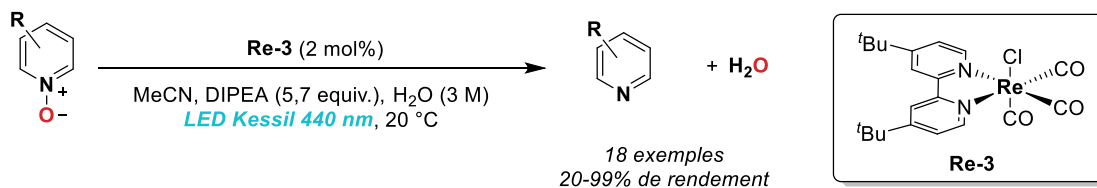


Schéma 64 : Désoxygénation photocatalytique d'oxydes d'azote organiques

Une étude mécanistique a été réalisée sur la désoxygénation photocatalytique de l'oxyde de pyridine avec le complexe $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$. Deux mécanismes possibles pour expliquer la réactivité de l'oxyde de pyridine ont été proposés. Comme en désoxygénation de CO_2 , les deux mécanismes diffèrent par le degré de réduction de l'espèce active interagissant avec le substrat, mono- ou diréduite. Bien que ces deux espèces coexistent en solution en l'absence de substrat sous les conditions catalytiques, les études en LFP ont permis d'établir que l'espèce active est une forme monoréduite du complexe de rhénium. L'effet bénéfique de l'eau observé en catalyse a pu être rationalisé par la facilitation du transfert de proton qui initie la rupture de la liaison N–O. Ce résultat est d'autant plus intéressant que la présence d'eau accélère également la réduction de N_2O , présageant des similitudes mécanistiques.

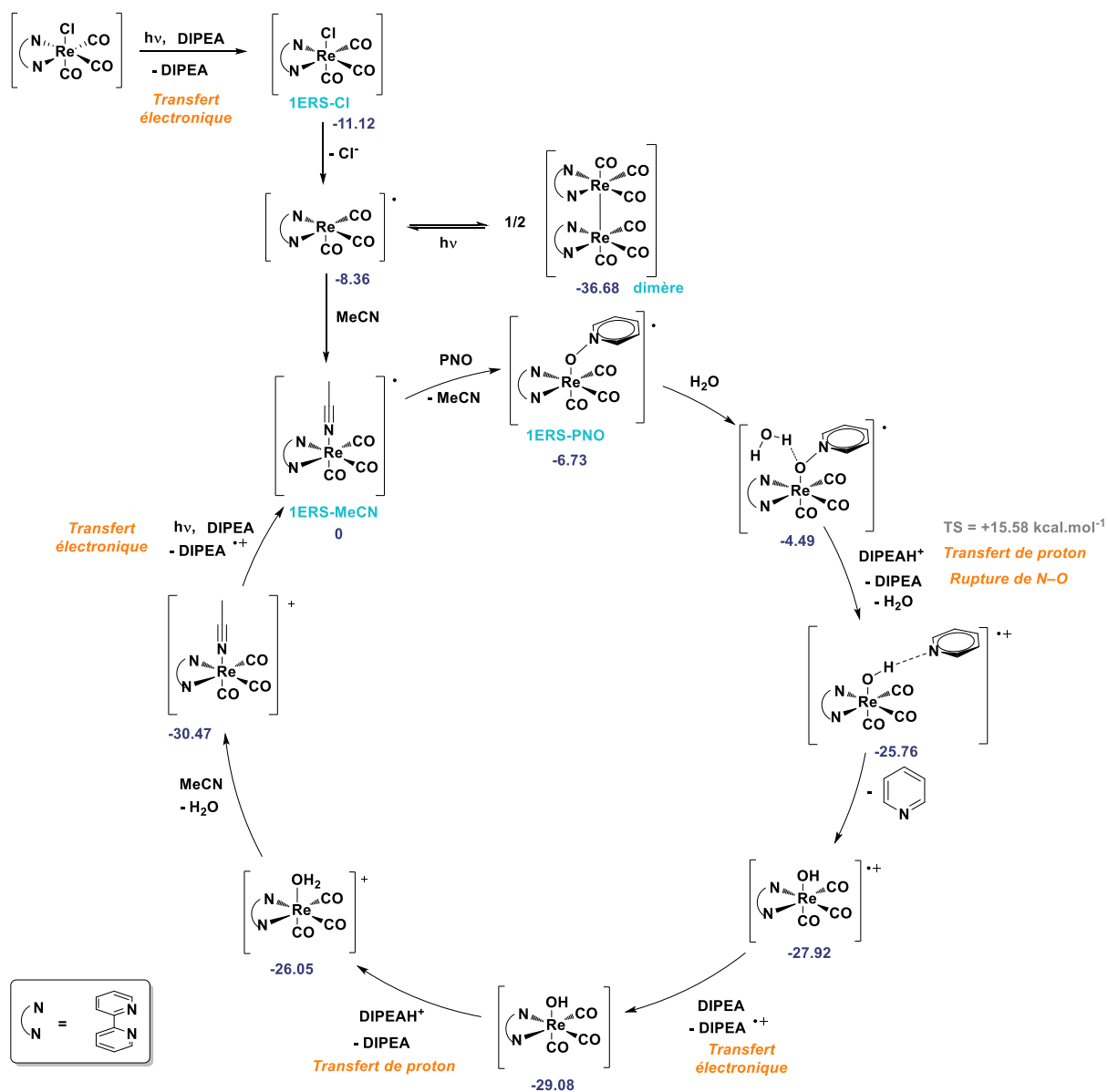


Schéma 65 : Mécanisme de désoxygénation photocatalytique de l'oxyde de pyridine.

3 Conclusions relatives à la désoxygénation des sulfoxydes

Enfin, la désoxygénation de liaisons S–O a été explorée sur le cas des sulfoxydes. Un système photocatalytique a été développée permettant de réaliser la réaction à 25 °C avec le complexe $[\text{Ir}(\textit{p}\text{-F}\text{-ppy})_3]$. A présent, il conviendra d'étudier l'applicabilité de la méthodologie développée à d'autres substrats, notamment aux sulfoxydes aliphatiques.

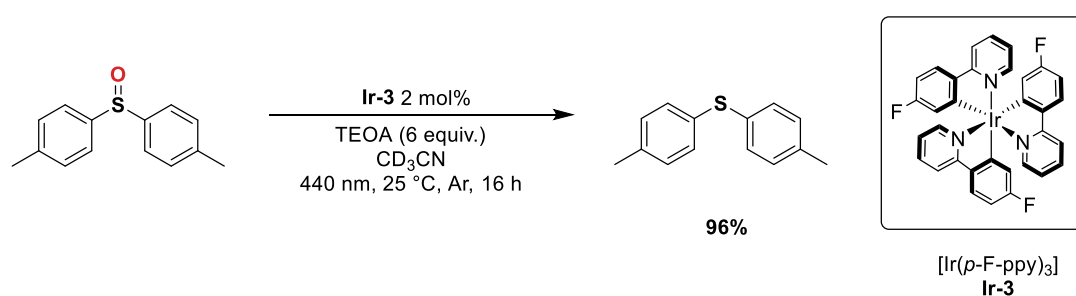


Schéma 66 : Système optimisé pour la désoxygénation photocatalytique de **1** - conditions : **Ir-3** (1 μmol , 2 mol%), **1** (50 μmol), TEOA (300 μmol , 6 équiv.), CD₃CN, argon, LED Kessil (440 nm), 25 °C, 16 h, étalon interne : mésitylène.

L'étude de la désoxygénation photocatalytique des sulfones serait un pas de plus vers les liaisons X–O très fortes comme la liaison S–O dans SO₂ ou la liaison P–O dans les oxydes de phosphine. L'état de l'art en désoxygénation photocatalytique homogène des sulfones est vierge. Le système développé ici ne convient toutefois pas à la désoxygénation des sulfones. Lorsqu'il a été appliqué à la di-*p*-toluylsulfone, la désoxygénation n'a pas été observée ; en revanche, le brut réactionnel montre la présence de toluène et d'un autre produit aromatique non identifié. Le clivage constaté de la liaison C–S peut être intéressant dans une logique de synthèse, car les sulfones sont des groupements fréquemment introduits pour fonctionnaliser des substrats qui peuvent nécessiter d'être déprotégés par la suite, souvent dans des conditions dures (amalgame de sodium, amalgame d'aluminium).^{3,4}

Pour poursuivre en désoxygénation de substrats à liaison X–O forte, diverses stratégies sont envisageables. Notons en particulier la stratégie dite sTTA pour générer des espèces très réductrices *in situ* par fusion d'états triplets pour donner des états singulets très énergétiques.⁵⁻⁷ Par ailleurs, le groupe de König a développé des procédures photocatalytiques passant par une étape de

sensibilisation du substrat depuis l'état triplet du photocatalyseur pour réduire des composés comme le naphthalène, qui a un potentiel de réduction très négatif de $-2,44$ V/ECS (les sulfones sont réduites à des potentiels de l'ordre de $-2,3$ V/ECS).^{8,9}

À plus long terme, l'étude de la désoxygénation de SO_2 pourrait permettre de valoriser ce déchet gazeux toxique en générant du monoxyde de soufre (SO). Le piégeage de SO par réaction chélétropique avec un accepteur organique comme un alcyne serait une voie intéressante pour former des sulfoxydes à partir de SO_2 .¹⁰

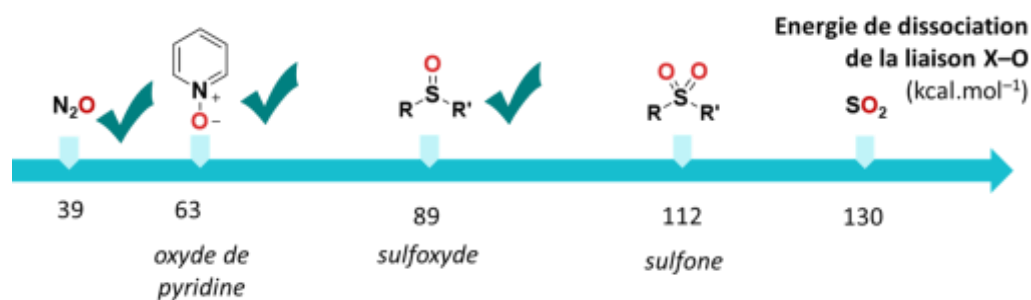


Figure 59 : Chemin parcouru et prochaines étapes en photocatalyse de désoxygénation.

Bibliographie

1. Deeba, R., Molton, F., Chardon-Noblat, S. & Costentin, C. Effective Homogeneous Catalysis of Electrochemical Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen at Rhenium Carbonyl Catalysts. *ACS Catal.* **11**, 6099–6103 (2021).
2. Richardson, R. D., Holland, E. J. & Carpenter, B. K. A renewable amine for photochemical reduction of CO₂. *Nat. Chem.* **3**, 301–303 (2011).
3. Nájera, C. & Yus, M. Desulfonylation reactions: Recent developments. *Tetrahedron* **55**, 10547–10658 (1999).
4. Schoenebeck, F. *et al.* Reductive cleavage of sulfones and sulfonamides by a neutral organic super-electron-donor (S.E.D.) reagent. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13368–13369 (2007).
5. Naumann, R., Kerzig, C. & Goez, M. Laboratory-scale photoredox catalysis using hydrated electrons sustainably generated with a single green laser. *Chem. Sci.* **8**, 7510–7520 (2017).
6. Pfund, B. *et al.* UV Light Generation and Challenging Photoreactions Enabled by Upconversion in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 10468–10476 (2020).
7. Ravetz, B. D. *et al.* Photoredox catalysis using infrared light via triplet fusion upconversion. *Nature* **565**, 343–346 (2019).
8. Ghosh, I., Shaikh, R. S. & König, B. Sensitization-Initiated Electron Transfer for Photoredox Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 8544–8549 (2017).
9. Chatterjee, A. & König, B. Birch-Type Photoreduction of Arenes and Heteroarenes by Sensitized Electron Transfer. *Angew. Chemie* **131**, 14427–14432 (2019).
10. Nakayama, J., Tajima, Y., Xue-hua, P. & Sugihara, Y. [1 + 2] Cycloadditions of Sulfur Monoxide (SO) to Alkenes and Alkynes and [1 + 4] Cycloadditions to Dienes (Polyenes). Generation and Reactions of Singlet SO? *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7250–7251 (2007).

Annexe I : La photolyse éclair

1. Principe de la méthode

Inventée en 1949 par Norrish et Porter, la spectroscopie d'absorption transitoire ou photolyse éclair est une technique qui permet de mesurer le spectre d'absorption et le comportement cinétique d'une espèce transitoire, comme un intermédiaire à courte durée de vie dans une réaction chimique. Il ne serait pas possible d'enregistrer le spectre d'absorption d'un intermédiaire instable (état excité, radical, ion-radical...) même en irradiant un échantillon *in situ* dans un spectrophotomètre, car la concentration stationnaire de l'intermédiaire serait trop faible pour qu'il soit détecté (de l'ordre de 10^{-9} mol/L). La spectroscopie d'absorption transitoire permet de circonvenir à cette limitation en se proposant d'étudier uniquement l'absorption des intermédiaires photogénérés, en suivant au cours du temps la différence entre l'absorption de l'échantillon avant et après une excitation lumineuse.

En pratique, il s'agit de générer sur une plage temporelle très courte au moyen d'un pulse lumineux intense et de courte durée une grande quantité d'état excité, dont on suit le devenir au cours du temps par spectroscopie. L'intensité du pulse détermine la quantité d'état excité généré tandis que la durée du pulse détermine la résolution temporelle de la mesure : plus cette durée est longue, plus la résolution sera faible. Si l'on veut étudier un processus d'une durée de l'ordre de 10^{-8} à 10^0 s (temporalité typique pour un événement chimique), il est en effet nécessaire que ce processus ait été initié par une excitation de durée beaucoup plus courte. La durée d'un pulse laser étant classiquement plus courte (6 ns avec l'équipement utilisé dans le cadre de cette thèse), il devient possible d'observer des événements chimiques très rapides issus de l'état excité.

L'absorption de l'échantillon est mesurée au moyen d'une lumière blanche continue ou pulsée sur quelques millisecondes. Deux modes d'utilisation de la spectroscopie d'absorption transitoire existent :

- Le mode spectrographique, où un spectre d'absorption est mesuré avec un retard défini par rapport au moment de l'excitation par le pulse laser. Ce mode permet de suivre les cinétiques de dégradation et de formation des différents intermédiaires issus de l'état excité.
- Le mode cinétique où l'on suit l'absorption de l'échantillon au cours du temps à une longueur d'onde choisie. Ce mode permet en particulier d'identifier la formation de nouveaux intermédiaires si leurs bandes d'absorption sont différentes de celles de l'état fondamental et de l'état excité.

2. Mise en pratique

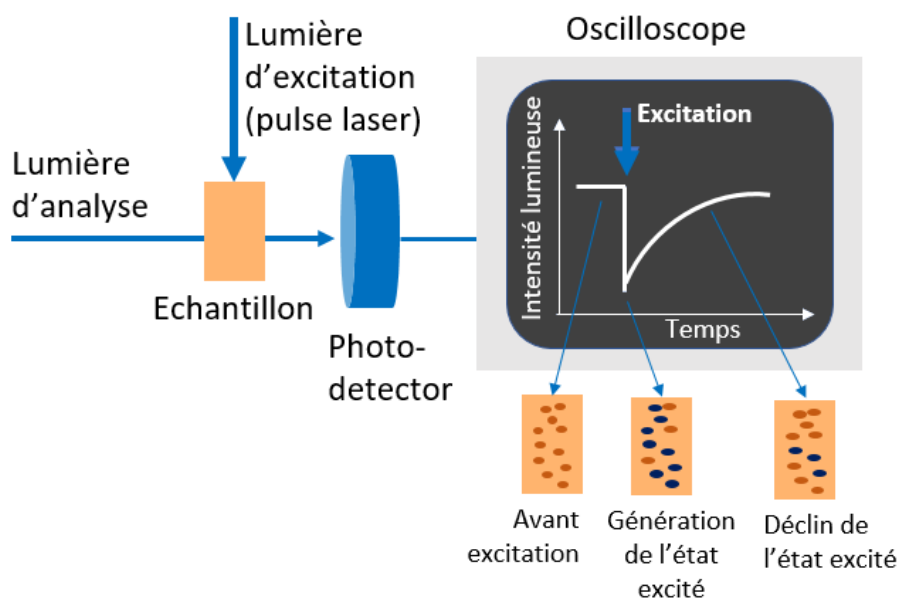


Figure 60 : Principe de la photolyse éclair

En mode cinétique, l'instrument enregistre le signal lumineux transmis par l'échantillon au cours du temps. Le pulse laser dure 6 ns. La lampe utilisée pour l'analyse est une lampe à arc au xénon haute pression. Un obturateur mécanique protège l'échantillon de la lumière de la lampe d'analyse en dehors du temps de la mesure. Lors de la mesure, un faisceau traverse l'échantillon ; l'intensité lumineuse transmise $\Delta I(t)$ et l'intensité incidente I_0 sont comparées au cours du temps, à une longueur d'onde définie. L'absorbance transitoire en fonction du temps est définie par :

$$\Delta A(t) = -\log \left[1 + \frac{\Delta I(t)}{I_0} \right]$$

En l'absence d'inhibiteur, l'absorption de la solution avant excitation A_0 et après $A(t)$ valent respectivement :

$$A_0 = \varepsilon l [S]_0$$

$$A(t) = \varepsilon l ([S]_0 - [*S]) + {}^* \varepsilon l [*S]$$

avec ε et ${}^* \varepsilon$ les coefficients d'absorption molaire de l'état fondamental S et de l'état excité *S respectivement et l le chemin optique. L'absorbance transitoire est donc reliée à la concentration de l'état excité par la relation :

$$\Delta A(t) = A(t) - A_0 = {}^* \varepsilon l [*S] - \varepsilon l [*S] = ({}^* \varepsilon - \varepsilon) l [*S]$$

La mesure de l'absorbance transitoire est donc proportionnelle à la concentration de l'état excité, ce qui permet d'en calculer le temps de vie. Ce raisonnement exemplifié dans le cas de l'état excité est valable également pour les intermédiaires photogénérés.

D'après J. Delaire, J. Piard, R. Méallet-Renault, G. Clavier, *Photophysique et photochimie – des fondements aux applications*. (EDP Sciences, 2016).

Annexe II : Signatures spectrales des complexes évoqués au Chapitre III

RMN ¹H

Complexe	Solvant	δ (ppm)	Référence
[Re ^I (bpy)(CO) ₃ Cl]	THF- <i>d</i> ₈	9,08 (d, 2H) ; 8,54 (d, 2H) ; 8,21 (td, 2H) ; 7,67 (ddd, 2H)	Mesuré
[Re ^I (bpy)(CO) ₃ (OH)]	THF- <i>d</i> ₈	8,97 (d, 2H) ; 8,46 (d, 2H) ; 8,09 (dt, 2H) ; 7,55 (ddd, 2H)	Mesuré
	THF- <i>d</i> ₈ , H ₂ O (3 M)	8,99 (d, 2H) ; 8,59 (d, 2H) ; 8,24 (dt, 2H) ; 7,67 (ddd, 2H)	Mesuré
[Re ⁰ (bpy)(CO) ₃] ₂	THF- <i>d</i> ₈	8,36 (d, 4H) ; 8,25 (d, 4H) ; 7,66 (dt, 4H) ; 7,08 (dt, 4H)	[1]
[Re ⁰ (bpy)(CO) ₃] ₂	THF- <i>d</i> ₈ , H ₂ O (3 M)	8,25 (d, 4H) ; 8,06 (d, 4H) ; 7,64 (dt, 4H) ; 6,99 (dt, 4H)	Mesuré
[Re ⁰ (bpy)(CO) ₃] ⁻	THF- <i>d</i> ₈	8,93 (d, 2H) ; 7,30 (d, 2H) ; 5,99 (dd, 2H) ; 5,31 (t, 2H)	Mesuré

UV-visible

Complexe	Solvant	λ _{max} (nm)	Référence
[Re ^I (bpy)(CO) ₃ Cl]	MeCN	370	Mesuré
[Re ^I (bpy)(CO) ₃ (MeCN)] ⁺	MeCN	350	Mesuré
[Re ^I (bpy)(CO) ₃ (OH)]	MeCN	382	[2]
[Re ^I (bpy ^{•+})(CO) ₃ Cl] ^{+•-}	MeCN	505	Mesuré
[Re ^I (bpy ^{•+})(CO) ₃ (OH)] ^{+•-}		370 ; 484 ; 508	[2]
[Re ^I (bpy ^{•+})(CO) ₃ (MeCN)] [•]	MeCN	495	Mesuré
[Re ⁰ (bpy)(CO) ₃] ₂	THF	480 ; 604 ; 808	[3]

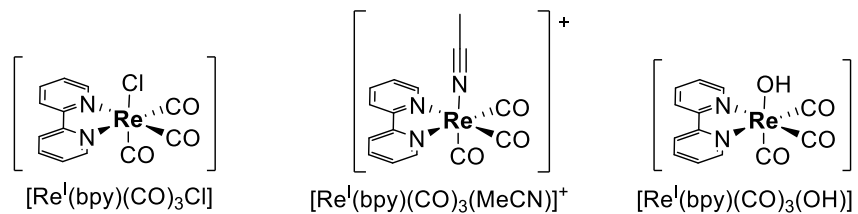
$[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$	THF	570	[3]
$[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$	MeCN	574	[4]

IR

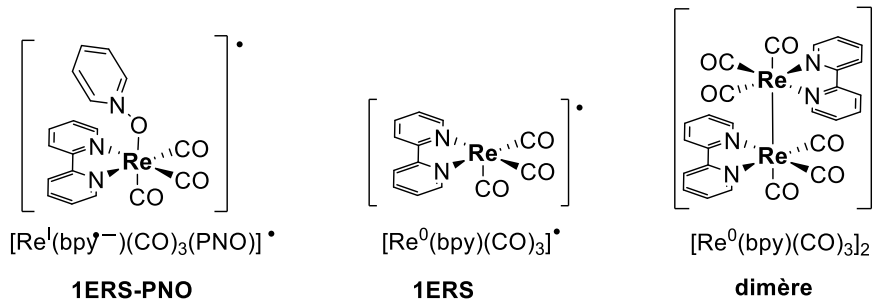
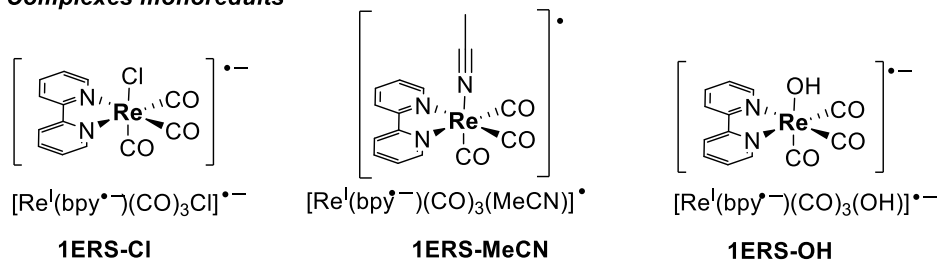
Complexe	Solvant	ν_{CO} (cm^{-1})	Référence
$[\text{Re}^I(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$	MeCN	2020,5 ; 1914 ; 1897	[5]
$[\text{Re}^I(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$	MeCN	2041 ; 1937 (large)	[5]
$[\text{Re}^I(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$	MeCN	2005 ; 1894 ; 1875	[2]
$[\text{Re}^I(\text{bpy}^*)(\text{CO})_3\text{Cl}]^{\bullet-}$	MeCN	1998 ; 1885 ; 1867,5	[5]
$[\text{Re}^I(\text{bpy}^*)(\text{CO})_3(\text{OH})]^{\bullet-}$	MeCN	2001 ; 1982 ; 1859 ; 1845	[2]
$[\text{Re}^I(\text{bpy}^*)(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^{\bullet}$	MeCN	2011 ; 1895	[5]
$[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$	THF	1986 ; 1950 ; 1888 ; 1857	[4]
$[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$	MeCN	1948 ; 1846	[5]

Références

1. Benson, E. E. & Kubiak, C. P. Structural investigations into the deactivation pathway of the CO_2 reduction electrocatalyst $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$. *Chem. Commun.* **48**, 7374–7376 (2012).
2. Costentin, C., Chardon-Noblat, S. & Deeba, R. Communication de résultats non publiés dans le cadre d'une collaboration. (2022).
3. Fujita, E. & Muckerman, J. T. Why Is Re–Re Bond Formation/Cleavage in $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$ Different from That in $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$? Experimental and Theoretical Studies on the Dimers and Fragments. *Inorg. Chem.* **43**, 7636–7647 (2004).
4. Stor, G. J., Hartl, F., van Outersterp, J. W. M. & Stufkens, D. J. Spectroelectrochemical (IR, UV/Vis) Determination of the Reduction Pathways for a Series of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\alpha\text{-diimine})\text{L}']_0/+$ ($\text{L}' = \text{Halide}, \text{OTf}, \text{THF}, \text{MeCN}, n\text{-PrCN}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$) Complexes. *Organometallics* **14**, 1115–1131 (1995).
5. Johnson, F. P. A., George, M. W., Hartl, F. & Turner, J. J. Electrocatalytic Reduction of CO_2 Using the Complexes $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{L}]_n$ ($n = +1, \text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3, \text{CH}_3\text{CN}$; $n = 0, \text{L} = \text{Cl}^-, \text{OTf}$; bpy = 2,2'-Bipyridine; $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$) as Catalyst Precursors: Infrared Spectroelectrochemical Investigation. *Organometallics* **15**, 3374–3387 (1996).



Complexes monoréduits



Complexes diréduits

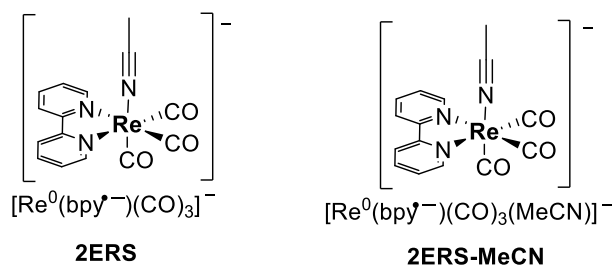


Schéma 67 : Structures des complexes évoqués au chapitre III.

Chapitre VI

Partie expérimentale

Table of contents

1.	Material and methods	194
1.1	Synthesis of products	194
1.2	Analytic techniques	194
1.3	Experimental setups	196
2.	Experimental details relative to chapter II	199
2.1	Supplementary data	199
2.2	Synthesis of complexes	200
2.3	Synthesis of substrates	203
2.4	Photocatalytic procedures	204
2.5	GC analysis	211
2.6	Analysis data	213
3.	Experimental details relative to chapter III	226
3.1	Supplementary data	226
3.2	Photoaccumulation studies	229
3.3	Computational details	230
3.4	Synthesis of complexes	230
3.5	Photocatalytic procedures	232
3.6	Stoichiometric experiments	232
3.7	Analysis data	233
4.	Experimental support for Chapitre IV	236
4.1	Supplementary data	236
4.2	Photocatalytic procedures	238
5.	References	239

1 Material and methods

1.1 Synthesis of products

Unless otherwise stated, all reactions and manipulations were performed at 20 °C in a recirculating mBraun LabMaster DP inert atmosphere (Ar) drybox and/or using Schlenk lines. Glassware was dried overnight at 120 °C prior to use. Unless otherwise stated, non deuterated solvents were thoroughly dried and distilled by standard methods prior to use. Deuterated solvents were dried on molecular sieves (4 Å; Aldrich) before use. All reagents were purchased from usual suppliers (Aldrich, Acros, Alfa Aesar, TCI, Strem) and degassed prior to use when necessary. Nitrous oxide was purchased from Messer (purity \geq 99,998%).

1.2 Analytic techniques

Gas chromatography data were collected on a Shimadzu GC-2010 Plus. GC MS spectra were recorded on a Shimadzu GC QP2010 Ultra gas apparatus equipped with a Supelco SLBTM ms fused silica capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Argon in 6.0 purity from Messer was used as vector gas. UV-visible spectra were recorded on a Specord 210. Fluorescence spectra were recorded on a Cary Eclipse fluorescence spectrometer. IR spectra were recorded on a Nicolet 6700 FT-IR with ATR diamond accessory.

1.2.1 NMR spectroscopy

The ^1H , and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Ascend 400 MHz instrument at 20 °C. Chemical shifts for ^1H and ^{13}C NMR spectra were referenced internally using the residual solvent proton resonance. Coupling constants J are given in Hz. Peaks are described using the following abbreviations: s (singlet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet), br (broad, large).

1.2.2 Transient absorption spectroscopy

An Edinburgh Instruments LP920 Laser Flash Photolysis Spectrometer system was used. It incorporated a Continuum Surelite OPOs laser for sample excitation at 420 nm (≈ 6 ns pulse duration, energy 11 mJ) The LP920 system is equipped with a 450 W Xenon arc lamp as the probe for the transient absorption measurements. Detection in the LP920 system is performed either via a Czerny-Turner blazed 500 nm monochromator (bandwidth: 1–5 nm) coupled with a Hamamatsu R928 photomultiplier tube (kinetics mode), or via a 500 nm blazed spectrograph (bandwidth: 5 nm) coupled with a water-cooled ICCD camera (Andor DH720) (spectral mode).

1.2.3 Cyclic voltammetry

Cyclic voltammetry measurements were performed in an electro-chemical cell composed of a glassy carbon (3 mm diameter) working electrode, Ag/AgNO₃ (10⁻² M) reference electrode, and a platinum wire counter electrode. Tertbutylammonium hexafluorophosphate (TBAP) was used as supporting electrolyte at 0.1 M concentration. The solutions were all purged with inert argon gas. Scan rate was chosen at 100 mV/s and a CH Instruments potentiostat workstation was utilized to control the applied voltages and to measure resulting current.

1.2.4 Crystallography

1.2.4.1 Details for compounds **Re-4·0.5THF**, **[Re(bpy)(CO)₃]₂·2THF**, and **[Re(bpy)(CO)₃(PNO)](PF₆)**

Data collections for **Re-4·0.5THF**, **[Re(bpy)(CO)₃]₂·2THF**, and **[Re(bpy)(CO)₃(PNO)](PF₆)** were performed at 100(2) K on a Bruker D8 Quest diffractometer using an Incoatec Microfocus Source (I_{μ} S 3.0 Mo) and a PHOTON III area detector, and operated with APEX3.¹ The crystals were mounted on Mitegen micromounts with a protective coating of Paratone-N oil (Hampton Research). The data were processed with SAINT,² and empirical absorption corrections were made with SADABS.^{3,4} The structures were solved by intrinsic phasing with SHELXT,⁵ and refined by full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL,⁶ using the ShelXle interface.⁷ The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and treated as riding atoms with an isotropic displacement

parameter equal to 1.2 times that of the parent atom. Crystal data and structure refinement parameters are given in Table S3 and Table S4. The drawings were made with ORTEP-3.^{8,9}

1.2.4.2 Details for compounds **Re-5·0.5THF** and **Re-6·Cl·2CH₃CN**

The data for compounds **Re-5·0.5THF** and **Re-6·Cl·2CH₃CN** were collected at 100(2) K on a Nonius Kappa-CCD area detector diffractometer using graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).¹⁰ The crystals were mounted into glass capillaries with a protective coating of Paratone-N oil (Hampton Research). The data were processed with HKL2000.¹¹ Absorption effects were corrected empirically with the program SCALEPACK.^{4,11} All structures were solved by intrinsic phasing with SHELXT,⁵ expanded by subsequent difference Fourier synthesis and refined by full-matrix least-squares on F² with SHELXL-2014.⁶ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and they were treated as riding atoms with an isotropic displacement parameter equal to 1.2 times that of the parent atom (1.5 for CH₃, with optimized geometry). The solvent THF molecule in **Re-5·0.5THF** is disordered around an inversion center and has been given an occupancy parameter of 0.5 accordingly. Crystal data and structure refinement parameters are given in Table S3. The drawings were made with ORTEP-3.^{8,9}

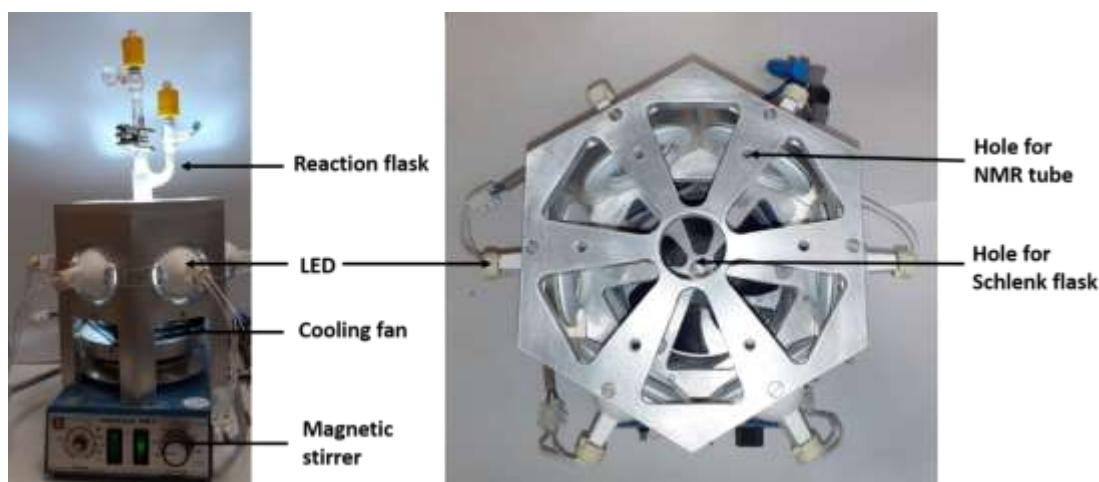
1.3 Experimental setups

1.3.1 First irradiation setup using cool white LED

The experimental apparatus described here was designed and built by Emmanuel Nicolas and Thierry Bernard.

A custom-made irradiation setup was used for all photocatalytic experiments. It is constituted of a hexagonal aluminum chassis with 6 regularly disposed holes, one on each side. A Light Emitting Diode (cool white LED, GU5.3 / MR16 12V 8W SMD 80°, 6000-8000 K) is built into each hole. On top, the apparatus displays 6 equivalent positions that can host NMR tubes for reproducible irradiations, and one hole in the middle used for scale-up experiments (Figure S1, right). A cooling fan under the reactor enables to evacuate the heat produced by the absorbing solution and/or by exothermic reactions. The whole apparatus is supported by a magnetic stirrer;

stirring enables to maximize the absorption of photons by the solution. In our experiments, stirring was performed at 300 rpm. The emission spectrum of the cool white LEDs is displayed in Figure S2.



Figure

Figure S1: Sideview (left) and topview (right) of the setup used for irradiation with cool white LED.

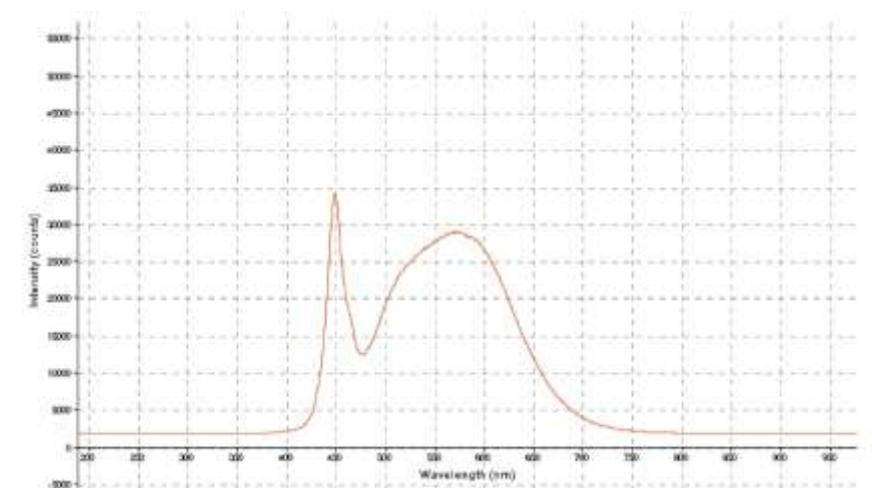


Figure S2 : Emission spectrum of the cool white LED recorded by Jean-Philippe Renault using Ocean Optics software.

1.3.2 Second irradiation setup with blue Kessil® LED

The setup described herein was designed and made by Alexis Bouchet during his internship at LCMCE. We wish to thank Guillaume Lebrec for his help with laser cutting. The actinometric cage was built by Thierry Bernard.

A two-level sample carrier was cut out of PMMA plates using laser cutting (Figure S3). The Kessil® LEDs isointensity curves were engraved on each level according to the intensity map

provided by Kessil®.¹² Each level features holes located on the isointensity lines, meant to host 4 mL vial (bottom level) or NMR tubes (top level). Two Kessil® LED (440 nm, PR160L, 45 W) placed 8.5 cm apart in front of the sample carrier are used at the same time to irradiate the samples. During our experiments, the samples were placed ca. 3 cm away from the light source. A multiposition magnetic stirrer is located underneath the sample carrier in order to stir the reaction mixture (when vials are used). An actinometric plexiglas cage is built around the setup to protect the experimenter from the light. This cage features 4 cooling fans (3 on the sides, 1 on top) and is elevated by 5 cm with respect to the support so as to ensure proper heat evacuation during the experiment.

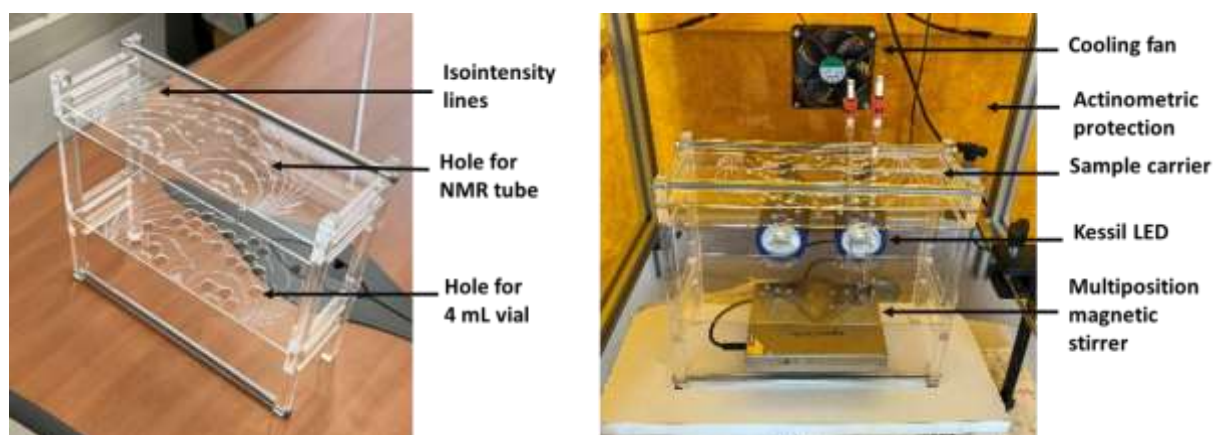


Figure S3 : Left: sample carrier. Right: irradiation setup with Kessil® LED.

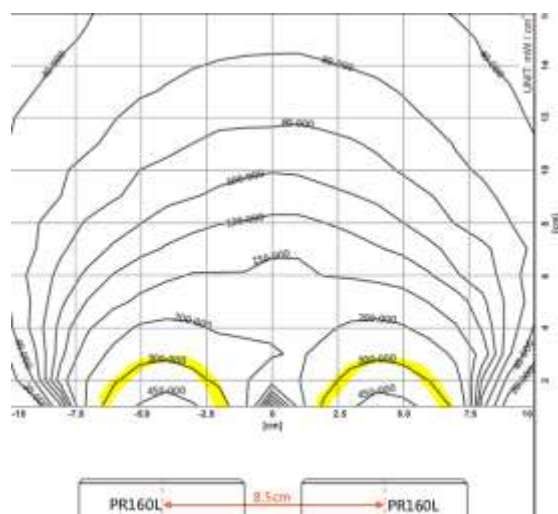


Figure S4 : Isointensity map provided by Kessil®.¹² The isointensity line used in these experiments is highlighted in yellow.

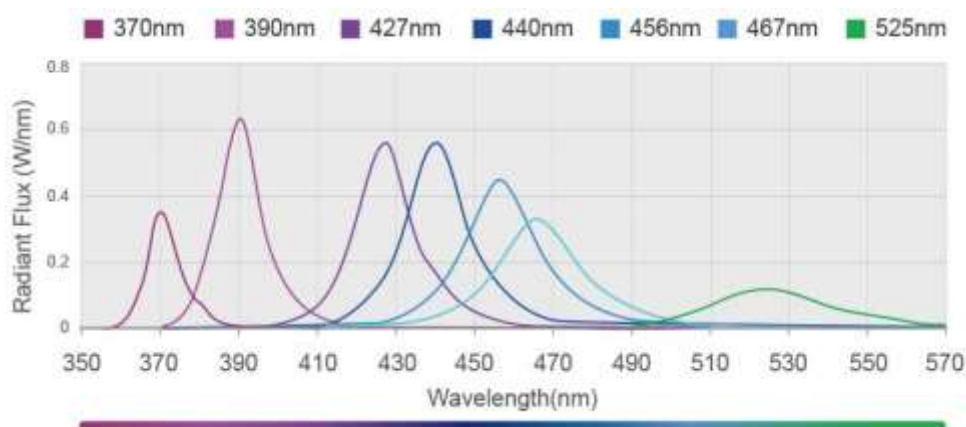


Figure S5 : Emission spectra of Kessil® LED.¹² The Kessil® LED that were used here have an emission maximum at 440 nm.

2 Experimental details relative to chapter II

2.1 Supplementary data

2.1.1 Control experiments relative to the deoxygenation of pyridine *N*-oxide (1a)

Table S1: Control experiments – standard conditions: **1a** (100 μmol), **Re-3** (5 μmol ; 5 mol%), DIPEA (570 μmol ; 5,7 equiv.), CD_3CN (0,5 mL), 24 h, argon, cool white LED, 20 °C, 24 h, internal standard: mesitylene. Yields are determined by ^1H NMR integration of the crude reaction mixture.

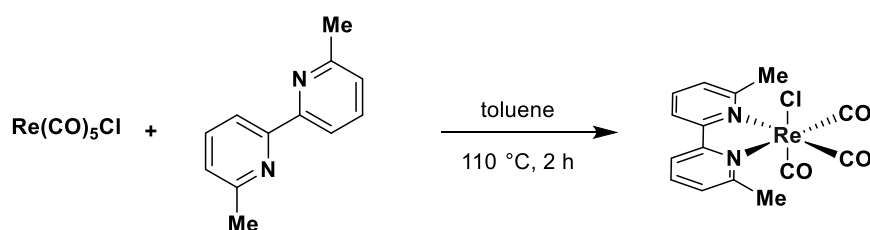
Reaction scheme: **1a** (pyridinium salt) $\xrightarrow[\text{LED blanc froid, 24 h, 20 }^\circ\text{C}]{\text{Re-3 (5 mol\%), CD}_3\text{CN, DIPEA}}$ Pyridine + H_2O

Entry	Deviation from standard conditions	Conversion (%)	Yield (%)
1	None	100	78
2	No light	0	0
3	No catalyst	0	0
4	No DIPEA	0	0

2.2 Synthesis of complexes

Complexes **Re-1**, **Re-2**, and **Re-3** were synthesized according to reported procedures.¹³ The NMR data are in agreement with those reported in the literature.¹⁴ Complexes **Re-4** and **Re-5** were synthesized using the same methodology.

2.2.1 Synthesis of $\text{Re}(\text{6,6}'\text{-dmb})(\text{CO})_3\text{Cl}$ **Re-4**



In a glovebox, a 5 mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a *J-Young* valve was charged with 6,6'-dimethylbipyridine (88 mg, 478 μmol , 1 equiv.), $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (173 mg, 478 μmol , 1 equiv.), and 15 mL of anhydrous toluene. The flask was sealed, brought out of the glovebox, and immersed in an oil bath at 110 °C. After 2 hours, the resulting yellow solution was cooled down to room temperature and the solvent was removed *in vacuo* to afford a crude yellow solid. The latter was suspended in pentane and centrifuged three times for 10 min. The solid was

dried under vacuum overnight to give [Re(6,6'-dimethylbipyridine)(CO)₃Cl] **Re-4** (170 mg, 73%) as a yellow powder. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of pentane into a THF solution of **Re-4** at room temperature.

The NMR and UV-visible data for **Re-4** are in agreement with that reported in the literature.¹⁵

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.92 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 3.10 (s, 6H) ppm

¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 163.0, 158.3, 139.4, 126.9, 121.3, 30.4 ppm

IR ν(CO): 2013, 1894, 1881 cm⁻¹

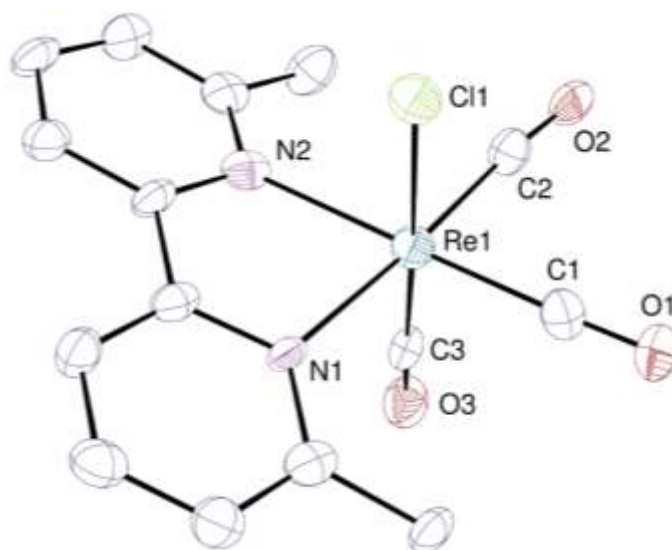


Figure S6: View of **Re-4** with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms omitted.

2.2.2 Synthesis of Re(6,6'-mesbpy)(CO)₃Cl **Re-5**

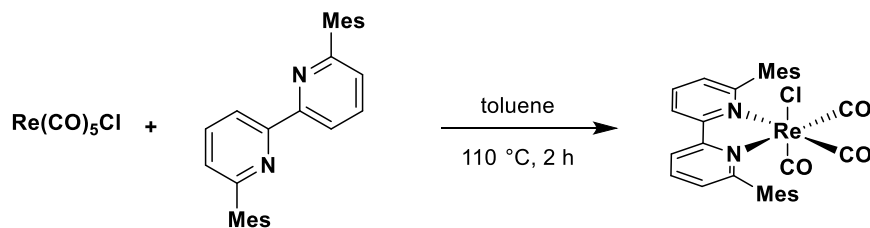


Figure S 7 : Synthetic pathway towards $[Re(6,6'-mesbpy)(CO)_3Cl]$ **Re-5**

Synthesis of 6,6'-dimesityl-2,2'-bipyridine (mesbpy) was performed as previously reported by the Suzuki coupling of 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine with mesitylboronic acid.¹⁶

$[Re(6,6'-mesbpy)(CO)_3Cl]$ (**Re-5**) was prepared as follows: in a glovebox, a 50 mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a *J. Young* valve was charged with 6,6'-dimesityl-2,2'-bipyridine (140 mg, 357 μ mol, 1 equiv.), $[Re(CO)_5Cl]$ (130 mg, 359 μ mol, 1 equiv.), and 15 mL of anhydrous toluene. The flask was sealed, brought out of the glovebox, and immersed in an oil bath at 110 °C. After 2 hours, the resulting yellow solution was cooled down to room temperature, and the solvent was removed *in vacuo*. The resulting crude yellow solid was purified by column chromatography on silica gel (DCM:MeOH 99:1). The solid obtained after evaporation of the solvent was suspended in pentane and centrifuged three times for 10 min. The solid was dried under vacuum overnight to give $[Re(6,6'-dimesitylbipyridine)(CO)_3Cl]$ (**Re-5**) (170 mg, 68%) as a yellow powder. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of pentane into a THF solution of **Re-5** at room temperature.

1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.29 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.10 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.98 (s, 4H), 2.34 (s, 6H), 2.15 (s, 6H), 2.00 (s, 6H) ppm

^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 192.3, 190.1, 164.3, 158.0, 139.6, 139.0, 138.7, 136.4, 135.4, 128.9, 128.3, 122.4, 20.9, 20.8, 20.1 ppm

IR $\nu(CO)$: 2016, 1918, 1897 cm^{-1}

Elemental analysis calcd (%) for $C_{31}H_{28}ClN_2O_3Re$ (698.13): C 53.33, H 4.04, N 4.01; found: C 53.60, H 3.88, N 3.97.

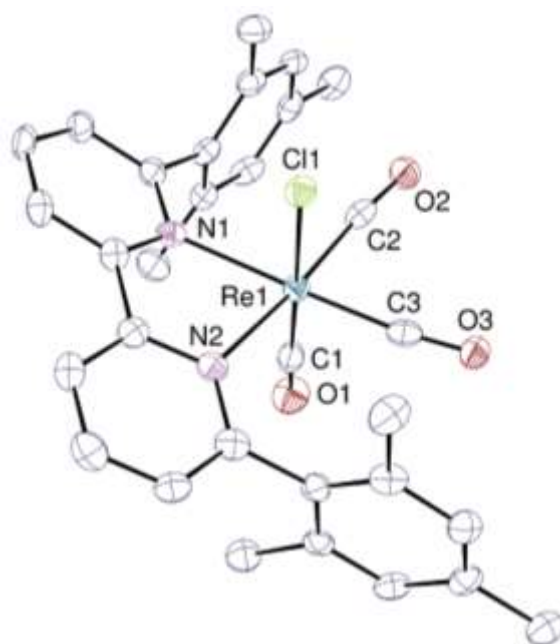


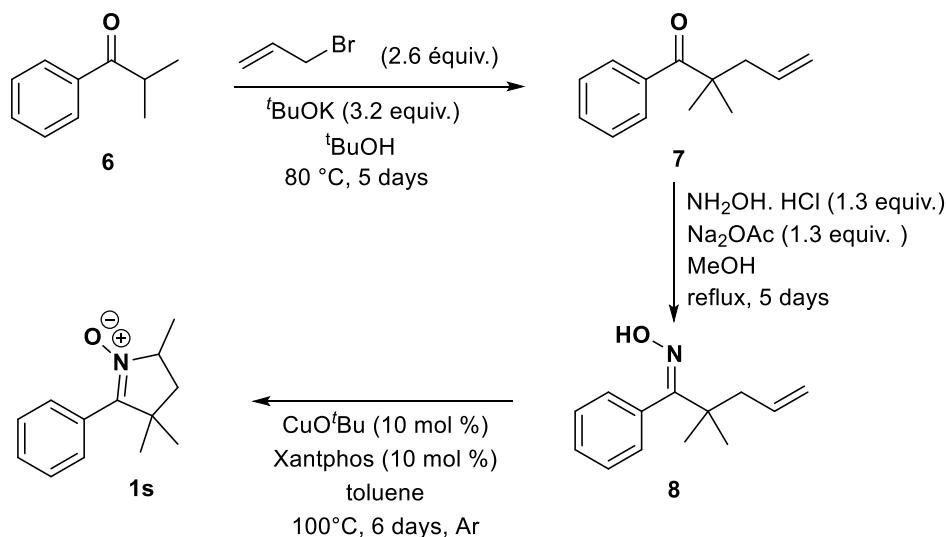
Figure S8: View of **Re-5** with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms omitted.

2.3 Synthesis of substrates

2.3.1 General methodology

Unless stated otherwise, the organic *N*-oxides studied here were synthesized by oxidizing the parent amine using one of the following procedures: MeO_3Re (VII) catalyzed oxidation with H_2O_2 or oxidation with *meta*-chloroperbenzoic acid (*m*-CPBA).^{17,18}

2.3.2 Synthesis of 2,4,4-trimethyl-5-phenyl-3,4-dihydro-2*H*-pyrrole-1-oxide (1s)



The procedure was developed by Lucas Chalouni during his M2 internship in our group under the supervision of Lucile Anthore-Dalio. A round bottom flask was charged with $t\text{BuOK}$ (3.2 equiv.), $t\text{BuOH}$ (5 mL), allyl bromide (235.9 mg, 2.6 equiv.), isobutyrophenone (**6**) (222.3 mg, 1 equiv.). The mixture was allowed to stir for 5 days at $80\text{ }^\circ\text{C}$. The organic layer was extracted with Et_2O , washed with water and dried over MgSO_4 . Ketone **7** (147.6 mg, 0.8 mmol) was dissolved in 2 mL of MeOH , then $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (70.81 mg, 1.3 equiv) and NaOAc (83.6 mg, 1.3 equiv) were added to the mixture. The solution was refluxed for 5 days. The organic layer was extracted with Et_2O , washed with water, and with a saturated NaHCO_3 solution (pH: 5 to 8). After drying on MgSO_4 , the solvent was removed *in vacuo*, affording ketoxime **8** as a yellow solid in 77% yield (124.3 mg, 0.611 mmol). Ketoxime **8**, Xantphos (35.4 mg, 0.1 equiv), and $\text{CuO}\cdot t\text{Bu}$ (8.4 mg, 0.1 equiv) were dissolved in 3 mL of toluene. The solution was stirred at $100\text{ }^\circ\text{C}$ under an Ar atmosphere for 6 days. The crude reaction mixture was concentrated, then purified by flash column chromatography ($\text{AcOEt}:\text{MeOH}$ 8:2) to give compound **1s** as a brown solid (66.2 mg, 53% yield). The analytical data for **1s** was found consistent with previous reports.¹⁹

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN) δ (ppm) = 7.93 – 7.82 (m, 2H), 7.49 – 7.36 (m, 3H), 4.16 (dp, $J = 9.1, 6.7$ Hz, 1H), 2.29 (dd, $J = 12.6, 7.4$ Hz, 1H), 1.71 (dd, $J = 12.6, 9.0$ Hz, 1H), 1.44 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.30 (s, 3H).

2.4 Photocatalytic procedures

2.4.1 Photocatalytic reduction of N_2O in an NMR tube

The procedure is detailed with photocatalyst [Re(bpy)(CO)₃Cl] (**Re-1**). In a glovebox, a 3 mL NMR tube equipped with a *J. Young* valve was charged with [Re(bpy)(CO)₃Cl] (**Re-1**) (2.3 mg, 5 μmol, 5 mol%), followed by CD₃CN (0.5 mL) and DIPEA (0.1 mL). The tube was sealed and brought out of the glovebox. The reaction mixture was degassed by 3 freeze-pump-thaw cycles and exposed to a N₂O atmosphere (1 bar, ca. 100 μmol, ca. 2.4 mL, 1 equiv.). The tube was then left 2 hours under irradiation using the set-up displayed in Figure S1. The gaseous fraction was sampled using the setup displayed in Figure S14 and analyzed by GC to determine the N₂ yield.

2.4.2 Photocatalytic reduction of N₂O on 1.2 mmol scale

The procedure is detailed with photocatalyst [Re(bpy)(CO)₃Cl] (**Re-1**). In a glovebox, a Schlenk flask (Figure S9) equipped with two *J. Young* valves, a GC septum (*Supelco*, thermogreen TM LB-2) and a stirring bar was charged with [Re(bpy)(CO)₃Cl] (**Re-1**) (22.4 mg, 60 μmol, 5 mol%), followed by 6 mL acetonitrile and 1.2 mL DIPEA. The two valves were sealed, and the flask was brought out of the glovebox. The resulting yellow solution was degassed by three freeze-pump-thaw cycles, then exposed to a N₂O atmosphere (1.0 bar, ca. 1.2 mmol, ca. 28.8 mL, 1 equiv.). The flask was left to irradiate in the center of the setup described in Figure S1. At regular intervals valve (*) was opened and 150 μL of the headspace were sampled and analyzed by GC; then, valve (*) was closed.

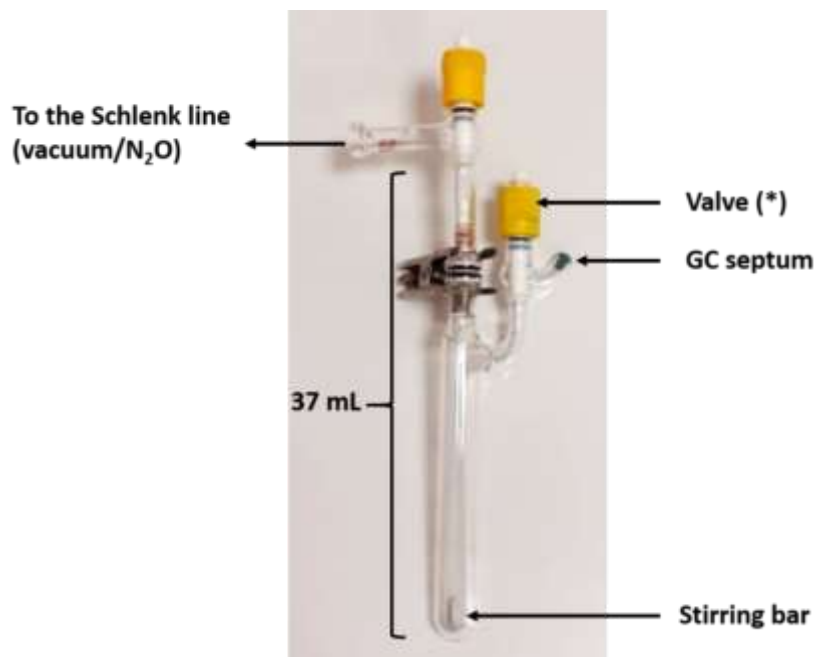


Figure S9: Sideview of the scale-up reaction setup

TONs for N₂ were calculated as follows:

$$\text{TON} = \frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{catalyst})}$$

where $n(\text{N}_2)$ is the final quantity of N₂ in the reaction set-up.

Initial turnover frequencies (TOF₀) were calculated from the slope of the TON evolution over time, considering the initial linear region.

2.4.3 Deoxygenation of organic *N*-oxides on 100 μmol scale

The procedure is detailed with photocatalyst [Re(dtbbpy)(CO)₃Cl] (**Re-3**) (2 mol%), substrate **1a**, with additional water, and using blue Kessil® LED for irradiation. In a glovebox, a 3 mL NMR tube equipped with a *J. Young* valve was charged with **Re-3** (1.1 mg, 2 mol%), followed by, pyridine *N*-oxide (**1a**) (9.5 mg, 100 μmol, 1 eq.), CD₃CN (0.5 mL), DIPEA (0.1 mL), and mesitylene as an internal standard (10 μL). The tube was brought out of the glovebox, then H₂O was added (32 μL, 3 M). The tube was sealed, cryodegassed, put under an argon atmosphere, then left under irradiation at 440 nm with blue Kessil® LED using the set-up described in part 1.3.2. The conversion rate and pyridine yield were determined by ¹H NMR integration (protons *ortho* to the nitrogen atom) versus mesitylene as an internal standard.

Representative NMR spectra for the photocatalytic deoxygenation of pyridine *N*-oxide (**1a**) with **Re-3** described above are given in Figure S10. The NMR data for all substituted pyridines are in agreement with those reported in the literature.²⁰⁻²²

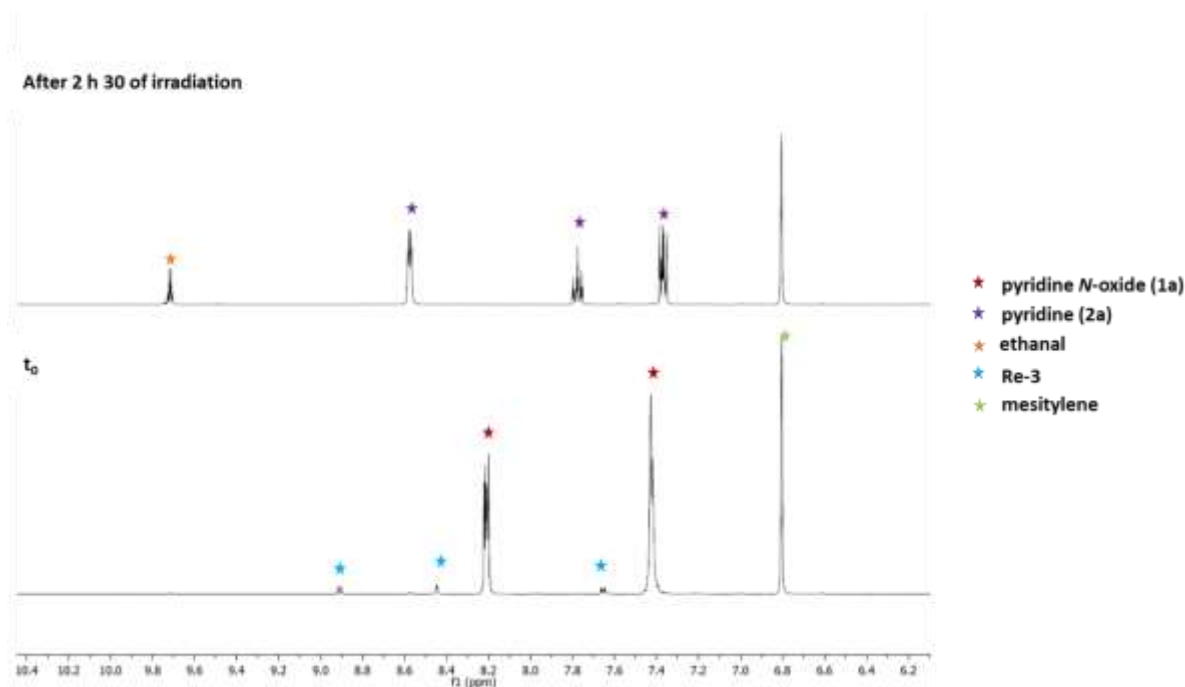


Figure S10: Photocatalytic reduction of pyridine *N*-oxide (**1a**) to pyridine (**2a**): evolution of the reaction mixture (¹H NMR, aromatic region).

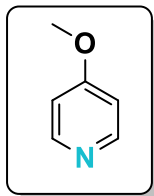
2.4.4 Deoxygenation of organic *N*-oxides on 0.4-0.6 mmol scale

2.4.4.1 General procedure

The procedure is detailed with 4-phenylpyridine *N*-oxide (**1g**). In a glovebox, a 4 mL vial equipped with a stirring bar was charged with **Re-3** (6.7 mg, 12 μ mol, 2 mol%), followed by, **1g** (100 mg, 0.58 mmol, 1 equiv.), MeCN (2.9 mL), and DIPEA (580 μ L, 3.3 mmol, 5.7 equiv.). The vial was sealed, brought out of the glovebox, opened to air, then H₂O was added (0.2 mL, 3 M). The content of the vial was not degassed after H₂O was added. The vial was allowed to stir under irradiation at 440 nm with blue Kessil® LED using the set-up described in part 1.3.2). The reaction was followed by TLC analysis until full conversion. The resulting crude mixture was concentrated *in vacuo*, washed with pentane, and purified by column chromatography on silica gel.

2.4.4.2 Characterization of isolated deoxygenated products

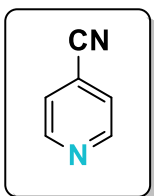
- 4-methoxypyridine (**2c**)



Purified by silica gel column chromatography using ethyl acetate as eluent, obtained in 46% yield. Spectral data is identical to previous report.²³

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.46 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 2H), 6.84 (dd, *J* = 4.8, 1.5 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H).

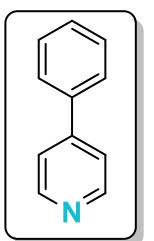
- 4-cyanopyridine (**2f**)



Purified by silica gel column chromatography using dichloromethane as eluent, obtained in 60% yield. Spectral data is identical to previous report.²³

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm) = 8.82 (dd, *J* = 4.3, 1.5 Hz, 2H), 7.67 (dd, *J* = 4.4, 1.4 Hz, 2H).

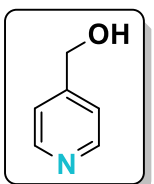
- 4-phenylpyridine (**2g**)



Purified by silica gel column chromatography, priorly deactivated with NEt₃, then eluted with dichloromethane. Product **2g** was obtained in 98% yield. Spectral data matches previous reports.²⁴

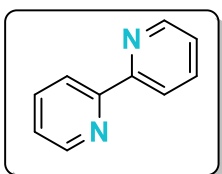
¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm) = 8.65 (dd, *J* = 4.5, 1.6 Hz, 2H), 7.81 – 7.73 (m, 2H), 7.64 (dd, *J* = 4.5, 1.7 Hz, 2H), 7.53 (dddd, *J* = 14.4, 12.9, 8.2, 4.6 Hz, 3H).

- 4-carbinolpyridine (**2h**)



Purified by silica gel column chromatography using chloroform as eluent, obtained in 56% yield. Spectral data is identical to previous report.²²

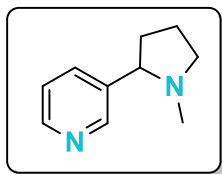
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.52 – 8.46 (m, 2H), 7.29 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 4.61 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 3.54 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H).



- 2,2'-bipyridine (**2j**)

Purified by column chromatography using cyclohexane, obtained in 62% yield. Spectral data matches previous report.²⁴

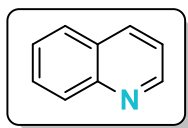
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.69 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H), 8.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.82 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 2H), 7.31 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H).



- nicotine (**2k**)

Purified by column chromatography using ethyl acetate with triethylamine, obtained in 58% yield. Spectral data matches previous report.²³

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.56 – 8.47 (m, 2H), 7.74 (dt, 1H, *J* = 7.9, 2.0 Hz), 7.32 – 7.26 (m, 1H, Ar-H), 3.28 (ddd, *J* = 10.1, 7.9, 2.1 Hz, 1H), 3.13 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H), 2.33 (td, *J* = 9.3, 8.2 Hz, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.04 (d, *J* = 16.4 Hz, 2H), 1.91 – 1.73 (m, 1H), 1.45 – 1.09 (m, 1H).

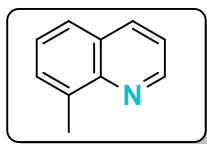


- quinoline (**2l**)

Purified by silica gel column chromatography using dichloromethane afforded a yellow oil (65% yield). Spectral data matches previous report.²²

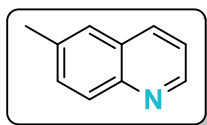
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.93 (dd, *J* = 4.3, 1.8 Hz, 1H), 8.21 – 8.14 (m, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.73 (ddd, *J* = 8.5, 6.8, 1.5 Hz, 1H), 7.60 – 7.52 (m, 1H), 7.41 (dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H).

- 8-methylquinoline (**2m**)



Purified by silica gel column chromatography using dichloromethane, obtained in 63% yield. Spectral data is identical to previous report.²⁵

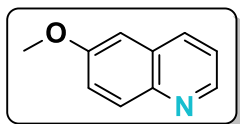
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.99 (dd, *J* = 4.2, 1.8 Hz, 1H), 8.17 (dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.61 (dd, *J* = 6.9, 1.3 Hz, 1H), 7.48 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H), 2.86 (s, 3H).



- 6-methylquinoline (**2n**)

Purified by silica gel chromatography using ethyl acetate, obtained in 35% yield. Spectral data matches previous report.²²

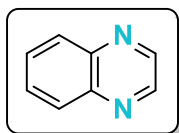
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.85 (dd, *J* = 4.2, 1.8 Hz, 1H), 8.07 (dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 1H), 8.00 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.61 – 7.52 (m, 2H), 7.36 (dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H), 2.57 – 2.52 (m, 3H).



- 6-méthoxyquinoline (**2o**)

Purified by silica gel column chromatography using dichloromethane, obtained in 41% yield. Spectral data matches previous report.²²

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm) = 8.72 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.15 (dd, *J* = 8.6, 1.7 Hz, 1H), 7.93 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.44 – 7.33 (m, 2H), 7.26 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 3.91 (s, 3H).

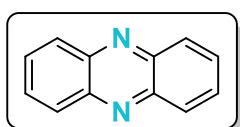


- quinoxaline (**2p**)

Purified by silica gel chromatography using cyclohexane:ethyl acetate (3:1), obtained in 49% yield. Spectral data matches previous report.²⁴

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.86 (s, 2H), 8.13 (dd, *J* = .4, 3.5 Hz, 2H), 7.80 (dd, *J* = 6.4, 3.4 Hz, 2H).

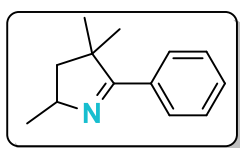
- phenazine (**2r**)



Obtained as a yellow solid in 49% yield after purification by silica gel column chromatography using dichloromethane. Spectral data is identical to previous report.²⁶

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.27 (dd, *J* = 6.7, 3.4 Hz, 4H), 7.86 (dd, *J* = 6.8, 3.4 Hz, 4H).

- 3,4-dihydro-2,4,4-trimethyl-5-phenyl-2H-pyrrole (**2s**)



Purification by silica gel column chromatography using cyclohexane:ethyl acetate (9:1) afforded **2s** in 70% yield. Spectral data is consistent with previous report.²⁷

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.73 – 7.66 (m, 2H; Ar), 7.37 (dd, J = 5.3, 2.0 Hz, 3H; Ar), 4.16 – 4.04 (m, 1H; CH), 2.11 (dd, J = 12.4, 6.8 Hz, 1H; CH₂), 1.51 (dd, J = 12.4, 8.6 Hz, 1H; CH₂), 1.39 (d, J = 6.8 Hz, 3H; CH–CH₃), 1.34 (d, J = 7.7 Hz, 6H; C–(CH₃)₂).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 179.1 (C(Ar)–C=N), 134.9 (C(Ar) *ipso*), 129.3 (C(Ar) *para*), 128.1 (C(Ar) *meta*), 127.9 (CH *ortho*), 63.3 (CH–N), 50.9 (C–(CH₃)₂), 50.0 (CH₂), 27.5 (C–CH₃), 25.9 (C–CH₃), 22.2 (CH–CH₃).

2.5 GC analysis

2.5.1 Conditions

Column: Carboxen 1010 Plot fused silica capillary column (30 m × 0.53 mm × 30 μm); injection temperature: 230 °C; column temperature: 150 °C; flow: 5 mL/min; purge: 2 mL/min; split ratio: 5.0; carrier gas: argon; detector: TCD 230 °C, 30 mA.

2.5.2 Calibration

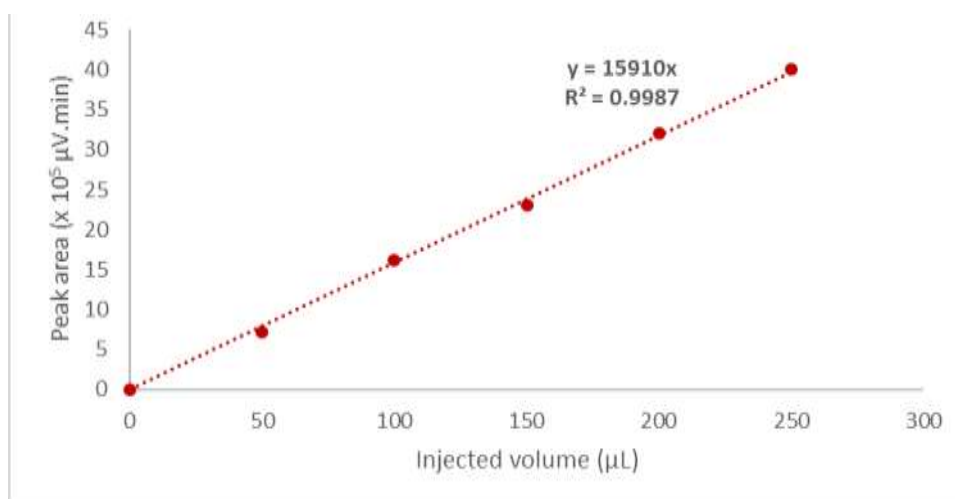


Figure S11: Calibration curve for N₂

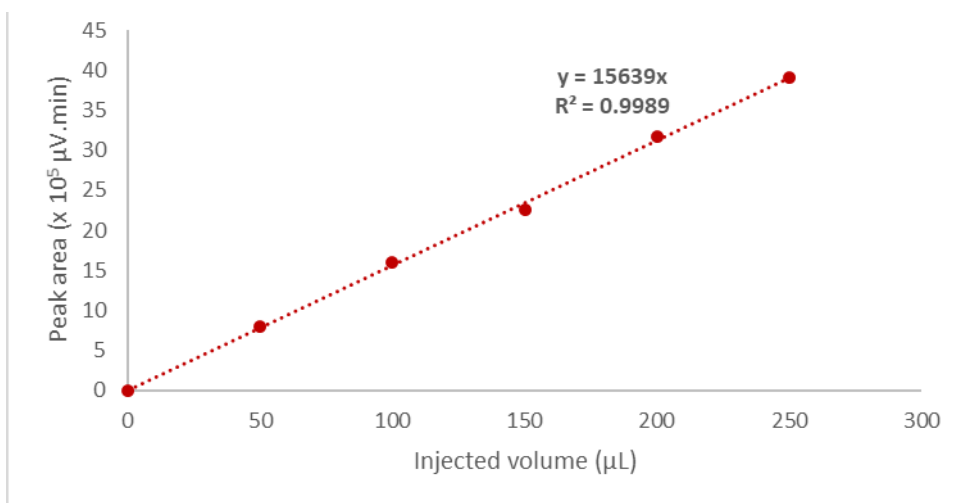


Figure S12: Calibration curve for N₂O

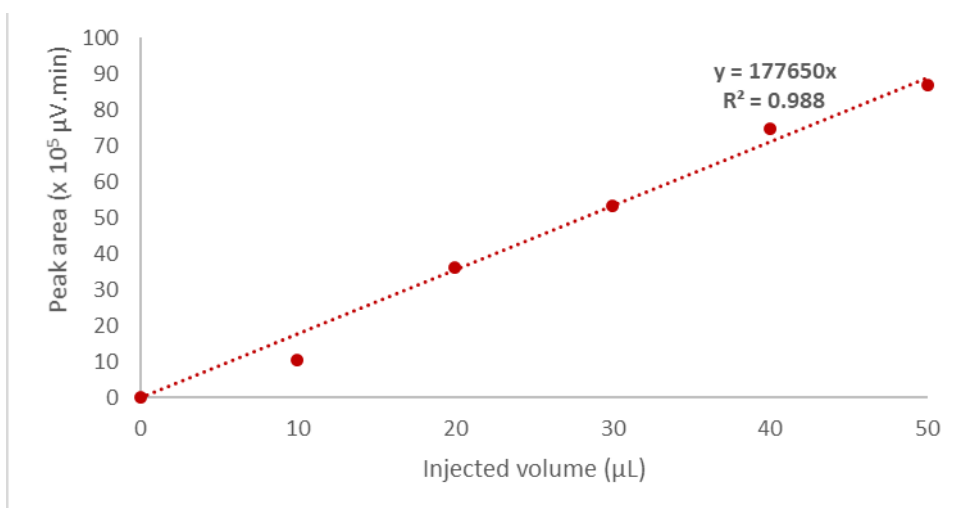


Figure S13: Calibration curve for H₂

Table S2: Retention times and response coefficients of analyzed species

Species	Retention time (min)	Response factor (μV.min.μL ⁻¹)
H ₂	1.96	177650
N ₂	2.08	15910
N ₂ O	4.45	15639

2.5.3 Analysis of the gaseous fraction from a *J. Young* NMR tube

The *J. Young* NMR tube was connected to a small glass chamber, itself connected to the Schlenk line. The chamber was sealed with a GC septum (Supelco, thermogreen™ LB-2, Figure S14) and placed under high vacuum ($V = 1$ mL, $P = 10^{-2}$ mbar) to limit air contamination. The chamber was closed, and the *J. Young* NMR tube was open, allowing the gaseous phase to expand. The gas phase was sampled through the septum using a Hamilton® SampleLock syringe and injected right away into the GC apparatus.

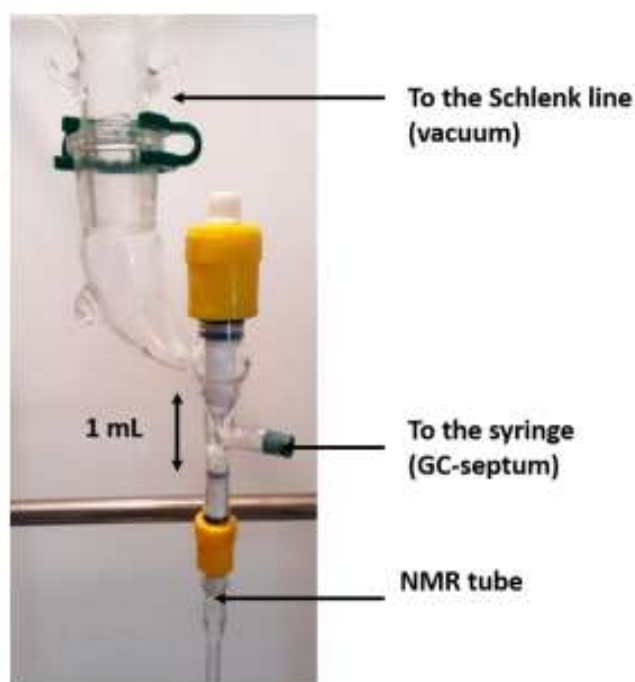


Figure S14: Side view of the apparatus used to analyze the gas phase from a *J. Young* NMR tube.

2.6 Analysis data

2.6.1 Stern-Volmer quenching studies

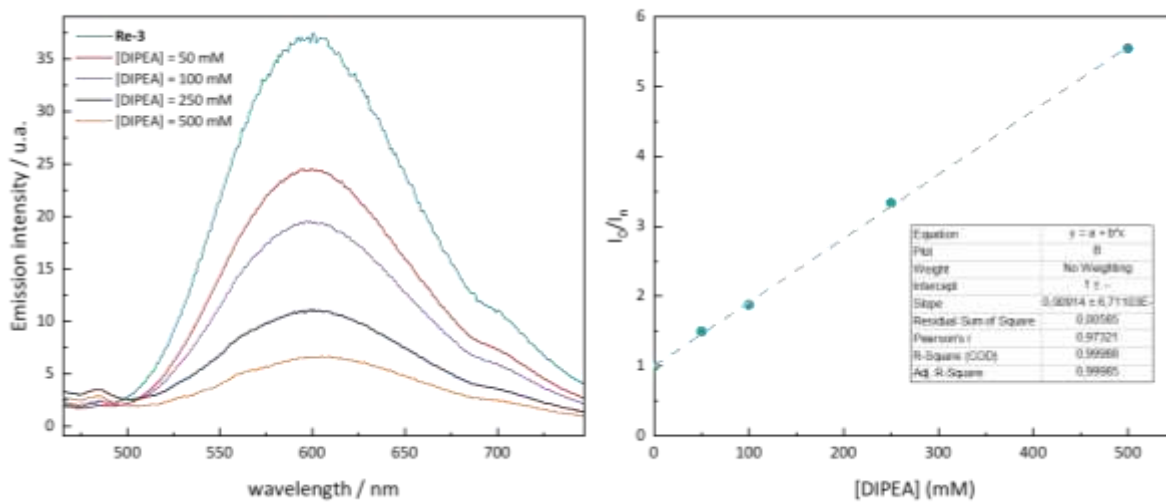


Figure S15: Evolution of **Re-3** emission spectrum upon addition of different concentrations of DIPEA – conditions: **Re-3** (1 mM), DIPEA, acetonitrile. Right: Stern-Volmer plot of **Re-3** luminescence quenching by DIPEA.

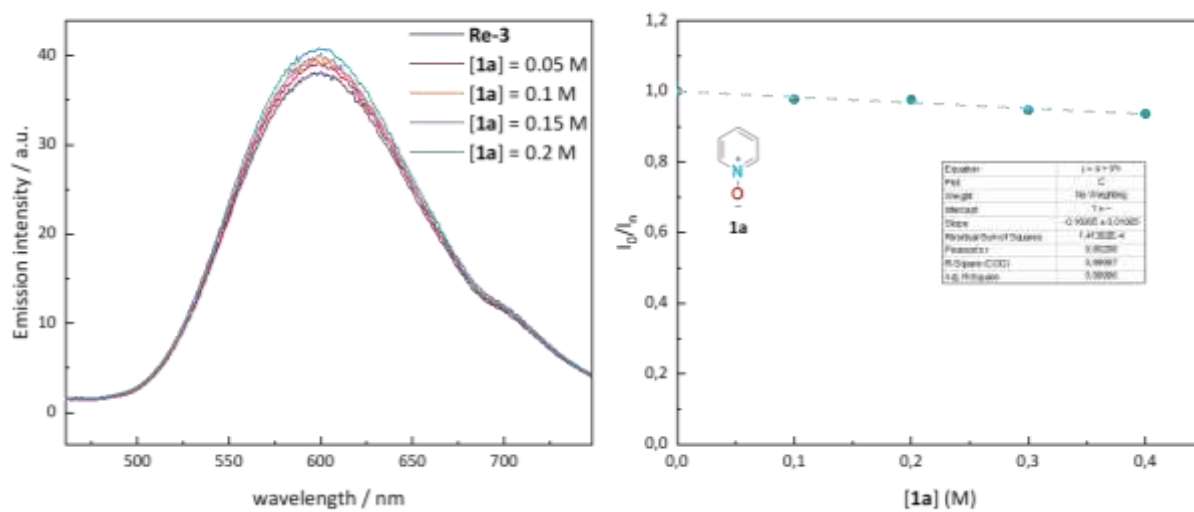


Figure S16: Evolution of **Re-3** emission spectrum upon addition of different concentrations of **1a** – conditions: **Re-3** (1 mM), **1a**, acetonitrile. Right: Stern-Volmer plot of **Re-3** luminescence quenching by **1a**.

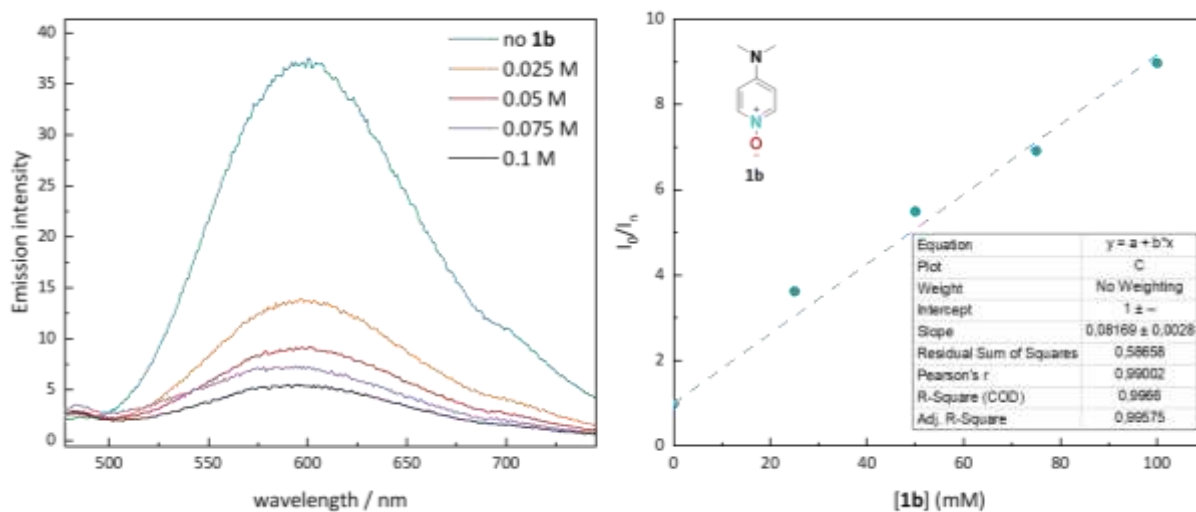


Figure S17: Left : Evolution of **Re-3** emission spectrum upon addition of different concentrations of **1b** – conditions: **Re-3** (1 mM), **1b**, acetonitrile. Right: Stern-Volmer plot of **Re-3** luminescence quenching by **1b**.

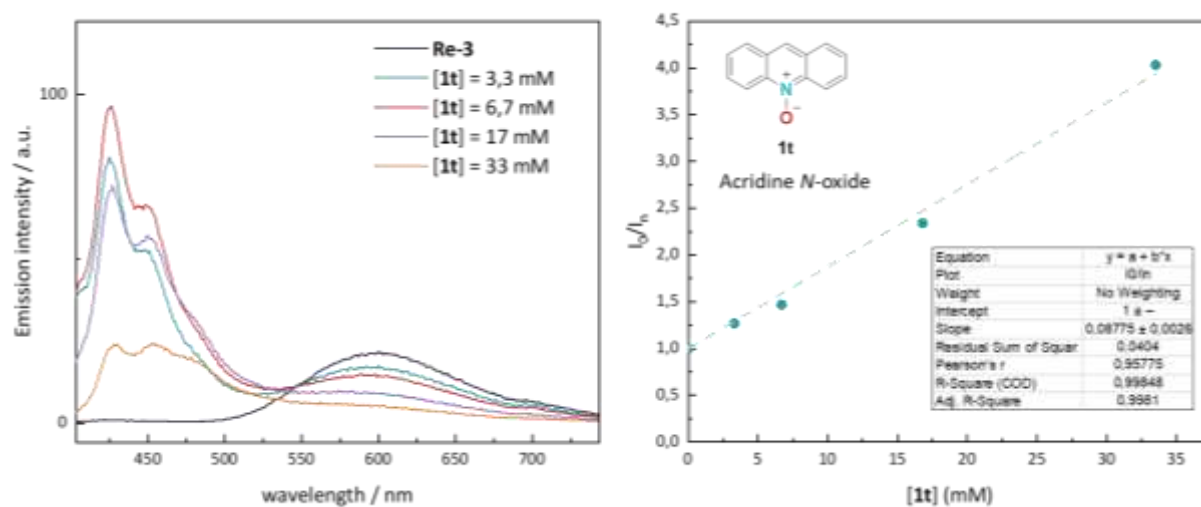


Figure S18: Left : Evolution of **Re-3** emission spectrum upon addition of different concentrations of **1t** – conditions: **Re-3** (500 μ M), **1t**, acetonitrile. Right: Stern-Volmer plot of **Re-3** luminescence quenching by **1t**.

2.6.2 Copy of NMR spectra

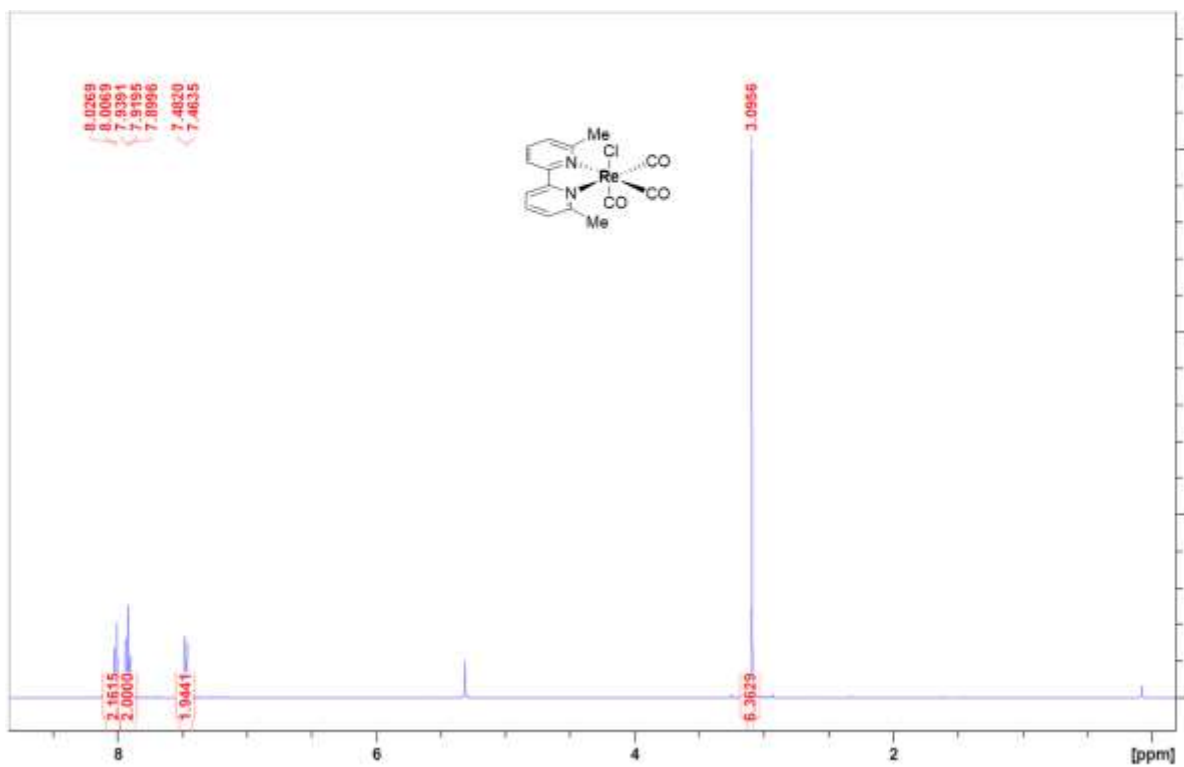


Figure S19: ^1H NMR spectrum of **Re-4** in CD_2Cl_2

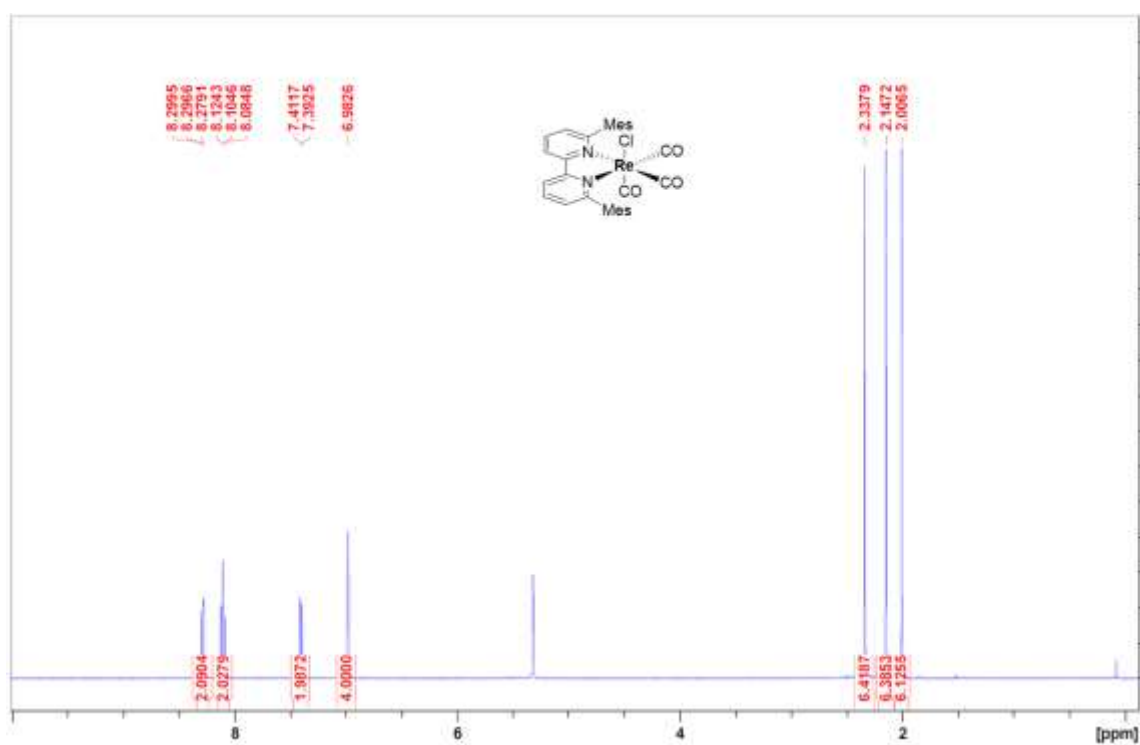


Figure S20: ^1H NMR spectrum of **Re-5** in CD_2Cl_2

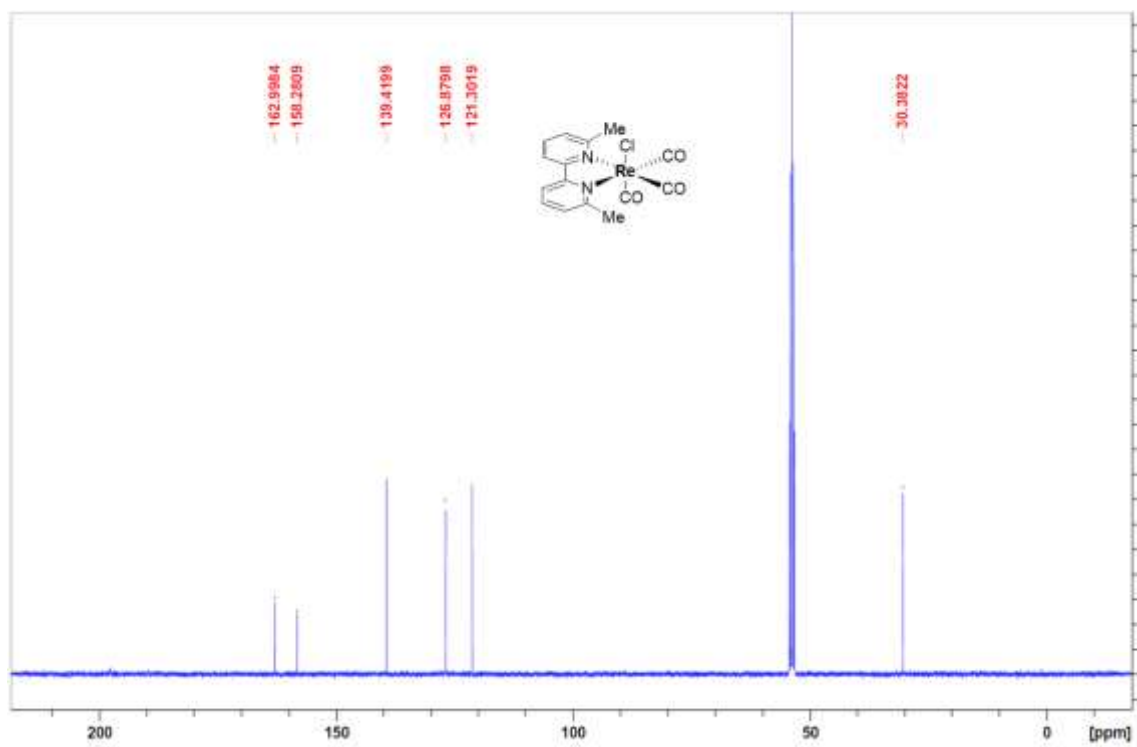


Figure S21: ^{13}C NMR spectrum of **Re-4** in CD_2Cl_2

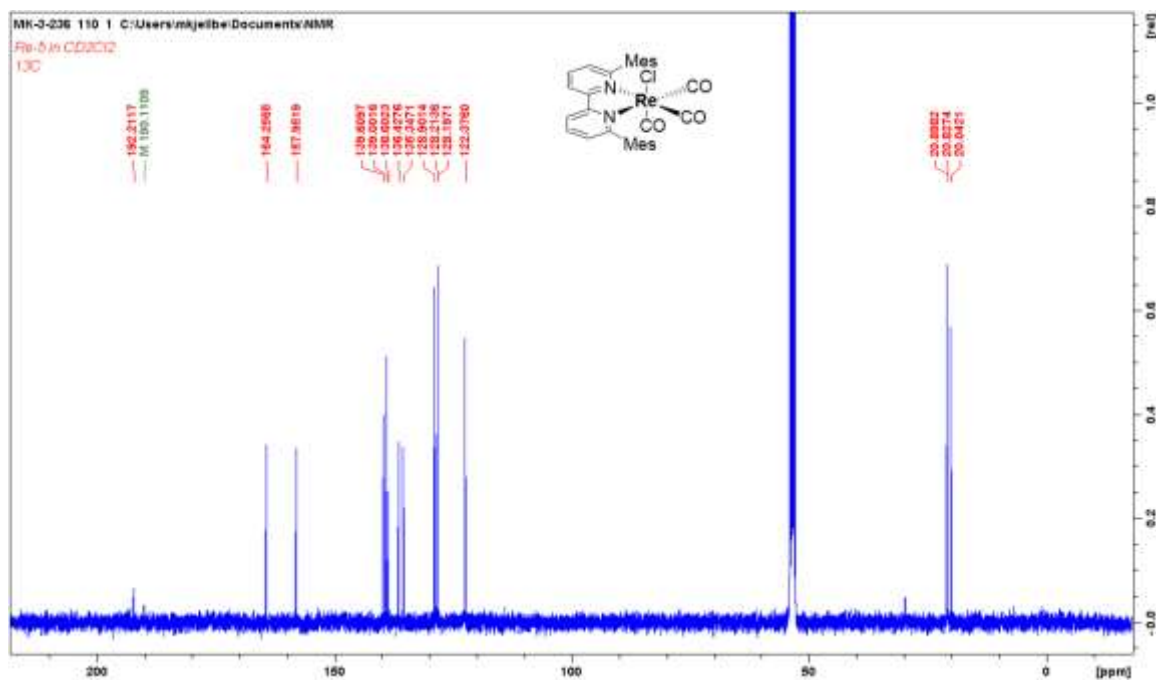


Figure S22: ^{13}C NMR spectrum of **Re-5** in CD_2Cl_2

2.6.3 GC traces

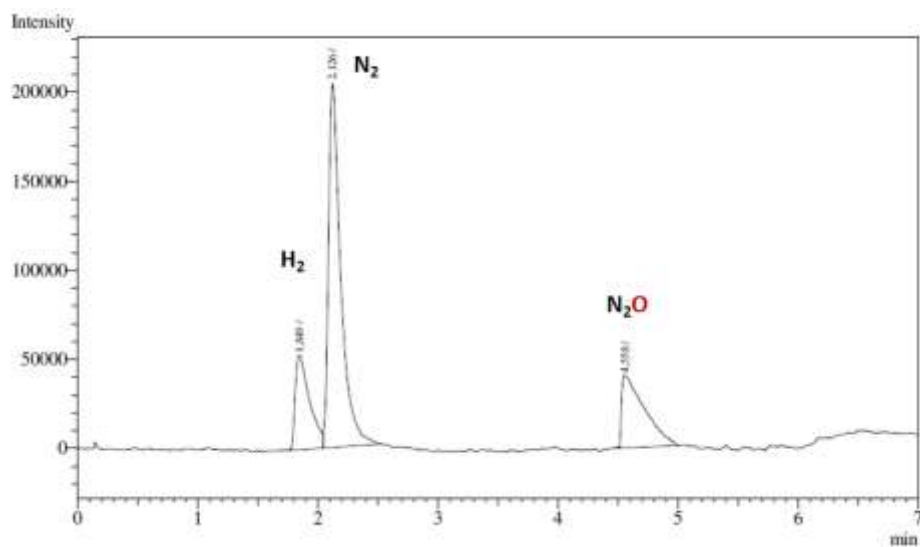
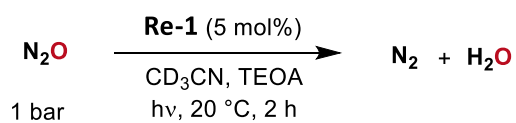


Figure S23: GC analysis of the gaseous phase after 2 h of irradiation

2.6.3.1 Control experiments of the reduction of N_2O with **Re-1**

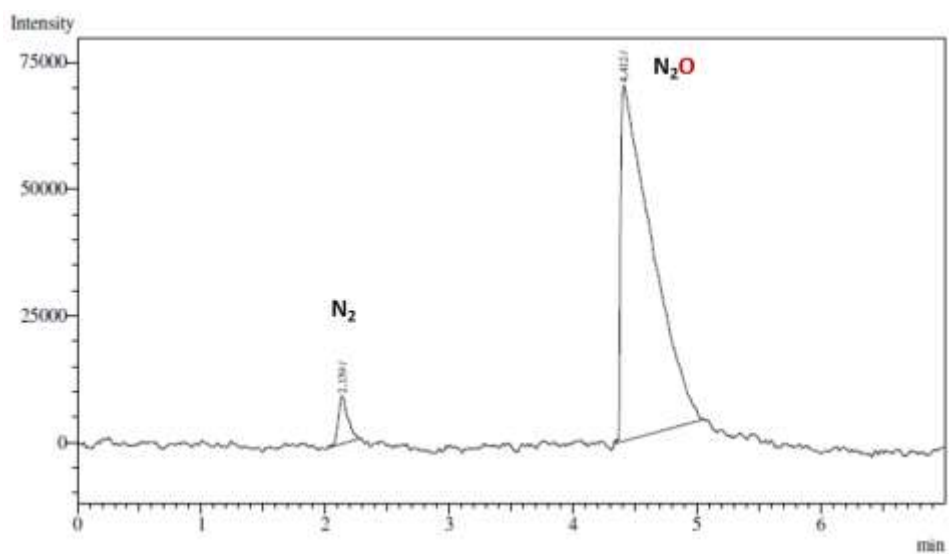


Figure S24: Control experiment without light

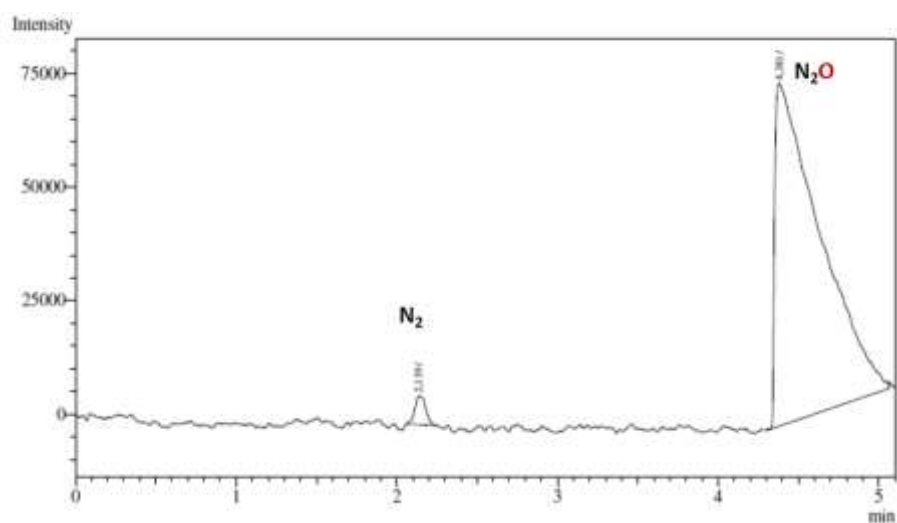


Figure S25: Control experiment without photocatalyst

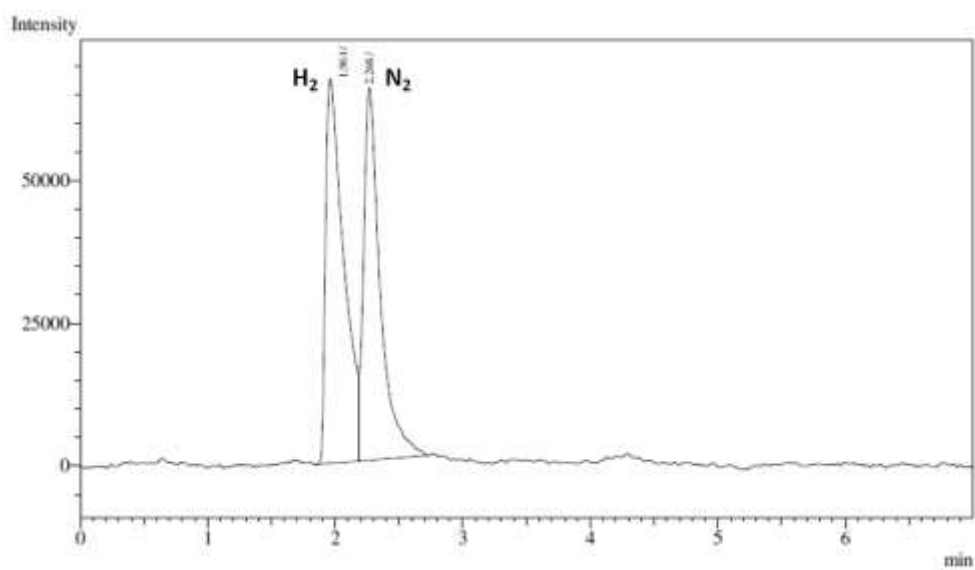


Figure S26: Control experiment with Ar instead of N₂O

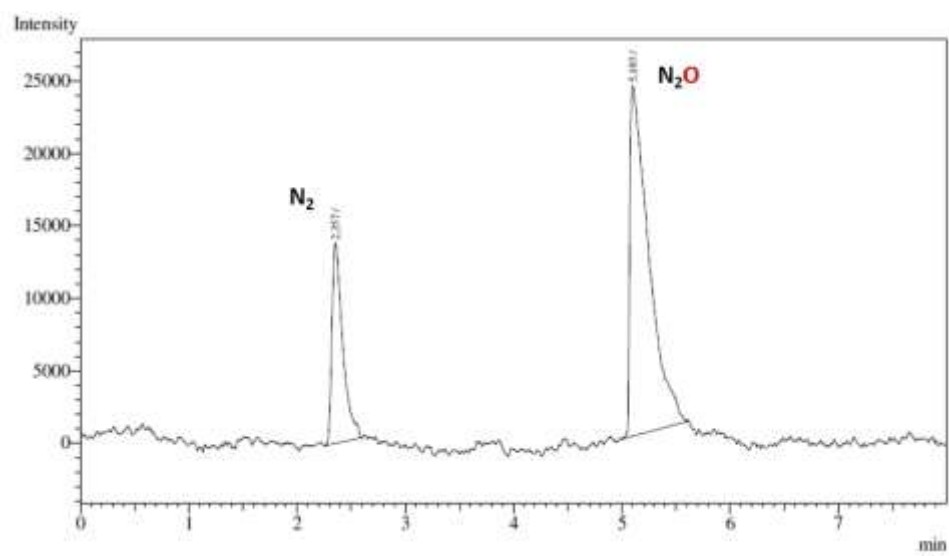


Figure S27: Control experiment without TEOA

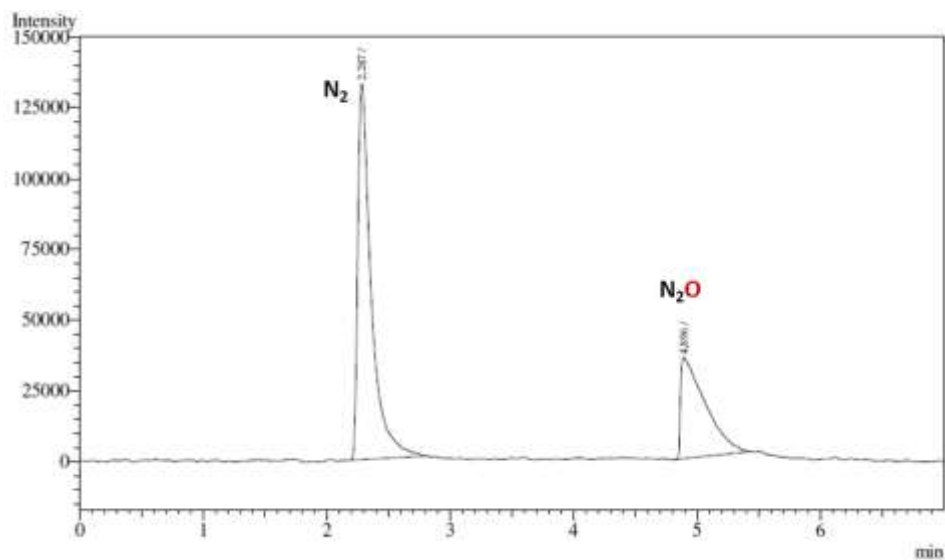


Figure S28: Control experiment with DIPEA instead of TEOA

2.6.4 Cyclic voltammetry

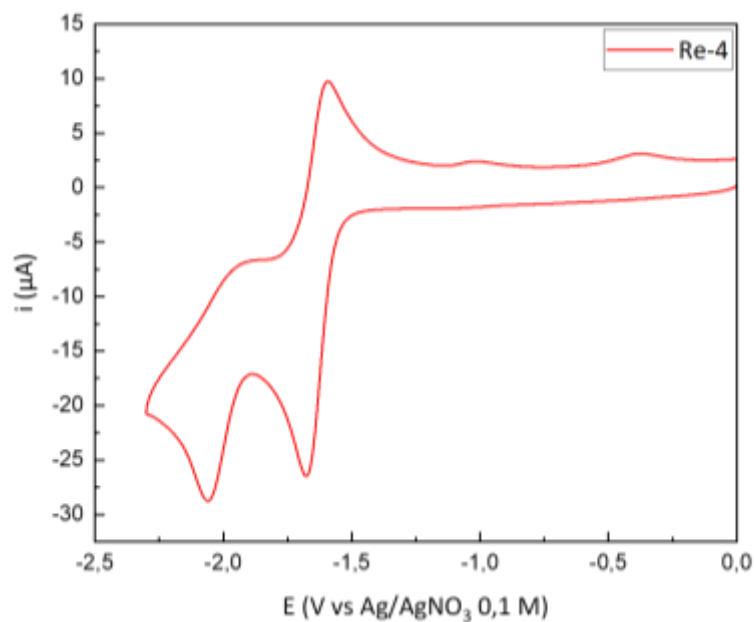


Figure S29: Cyclic voltammogram of **Re-4** (1 mM in acetonitrile).

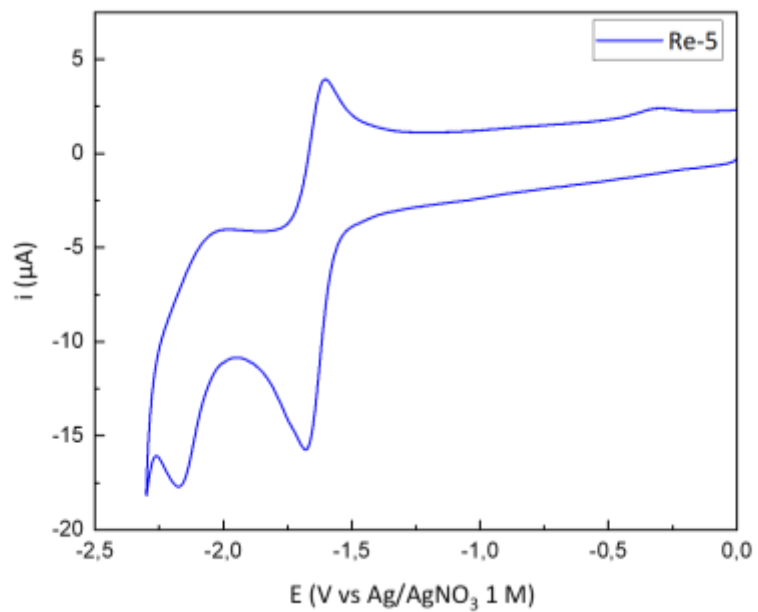


Figure S30 : Cyclic voltammogram of **Re-5** (1 mM in acetonitrile).

2.6.5 Crystallographic data

Table S3: Crystal data and structure refinement details for **Re-4**·0.5THF, **Re-5**·0.5THF and **Re-6**·Cl·2CH₃CN

	Re-4 ·0.5THF	Re-5 ·0.5THF	Re-6 ·Cl·2CH ₃ CN
chemical formula	C ₁₇ H ₁₆ ClN ₂ O _{3.5} Re	C ₃₃ H ₃₂ ClN ₂ O _{3.5} Re	C ₃₇ H ₃₉ ClN ₅ O ₃ Re
M(g.mol ⁻¹)	525.97	734.25	823.38
crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
space group	Pbcn	C2/c	C2/c
<i>a</i> (Å)	13.4935(10)	35.2615(16)	32.4513(17)
<i>b</i> (Å)	22.1756(17)	8.1575(3)	10.4700(5)
<i>c</i> (Å)	11.2515(8)	22.7433(10)	21.7687(11)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	116.166(3)	107.386(5)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	3366.8(4)	5871.6(5)	7058.3(6)
Z	8	8	8
<i>D_c</i> (g.cm ⁻³)	2.075	1.661	1.550
μ (mm ⁻¹)	7.399	4.269	3.562
<i>F</i> (000)	2016	2912	3296
reflections collected	41305	155149	137398
independent	3201	5550	6711
<i>R</i> _{int}	0.051	0.065	0.054
parameters refined	224	394	466
<i>R</i> ₁	0.052	0.030	0.041
w <i>R</i> ₂	0.112	0.055	0.085
S	1.506	1.101	1.080
Δρ _{min} (e. Å ⁻³)	-2.09	-1.01	-0.75
Δρ _{max} (e. Å ⁻³)	1.91	1.66	2.74

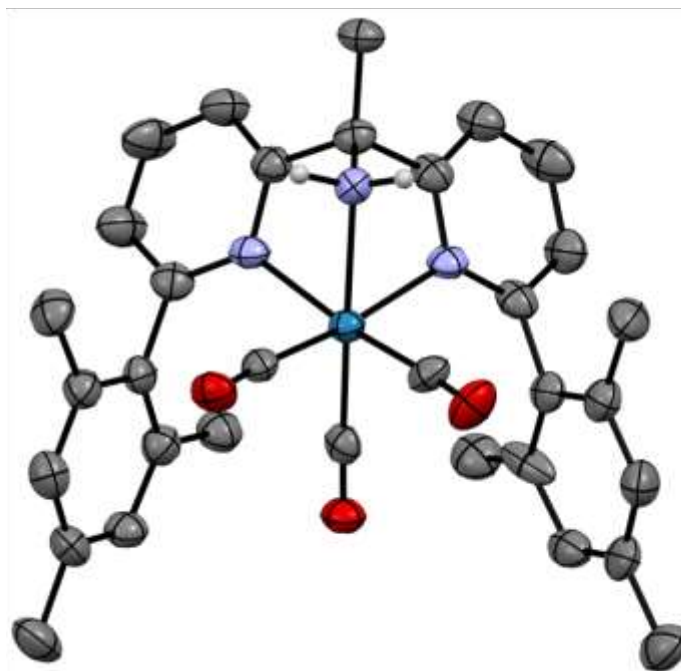


Figure S31 : View of **Re-6** with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms omitted.

2.6.6 Copy of UV-visible spectra

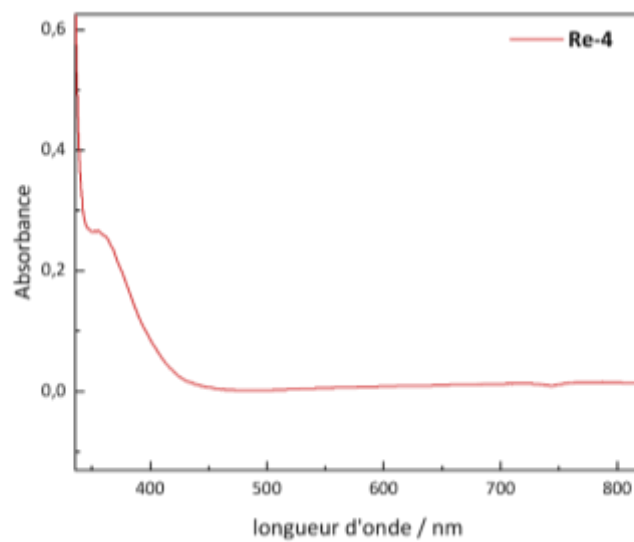


Figure S32 : Absorption spectra of **Re-4** in acetonitrile (100 μM).

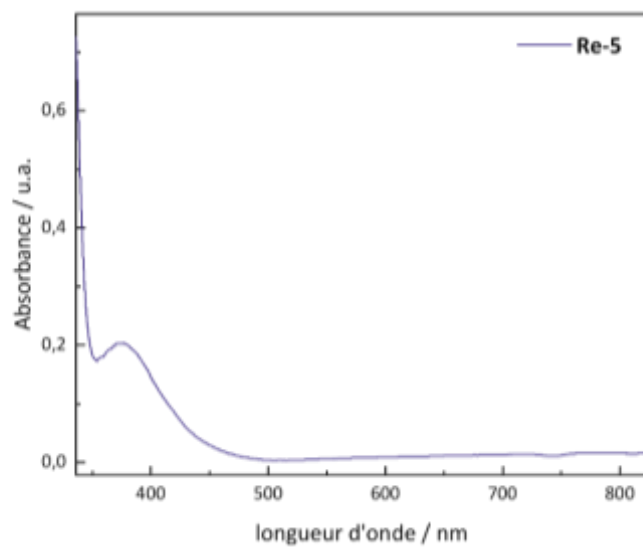


Figure S33: Absorption spectra of **Re-5** in acetonitrile (100 μM).

3 Experimental details relative to chapter III

3.1 Supplementary data

3.1.1 Transient absorption spectroscopy with complexes $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$ and $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{PNO})](\text{PF}_6)$

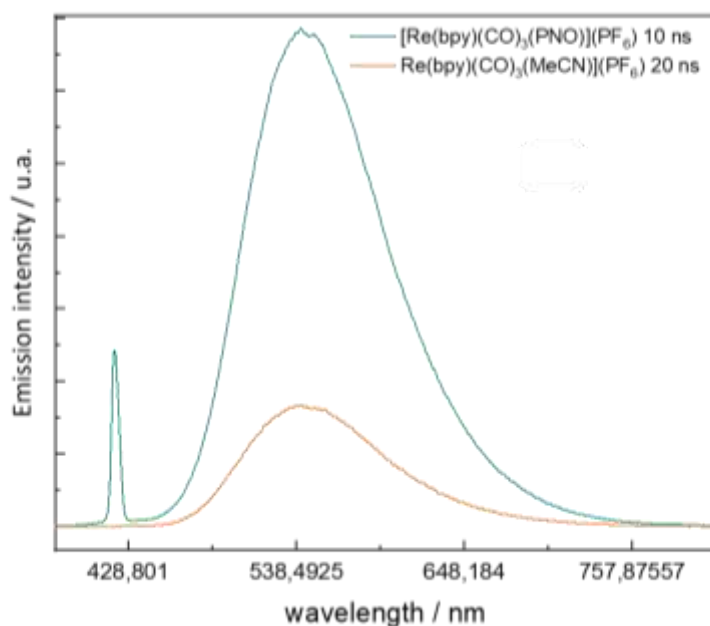


Figure S34: Transient emission spectra of $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$ after 20 ns and $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{PNO})](\text{PF}_6)$ after 10 ns. Conditions: complex (470 μM), acetonitrile, argon, irradiation at 420 nm. The emission peak at 420 nm is due to the laser flash.

3.1.2 Conversion of PNO with and without HCl (10 mol%)

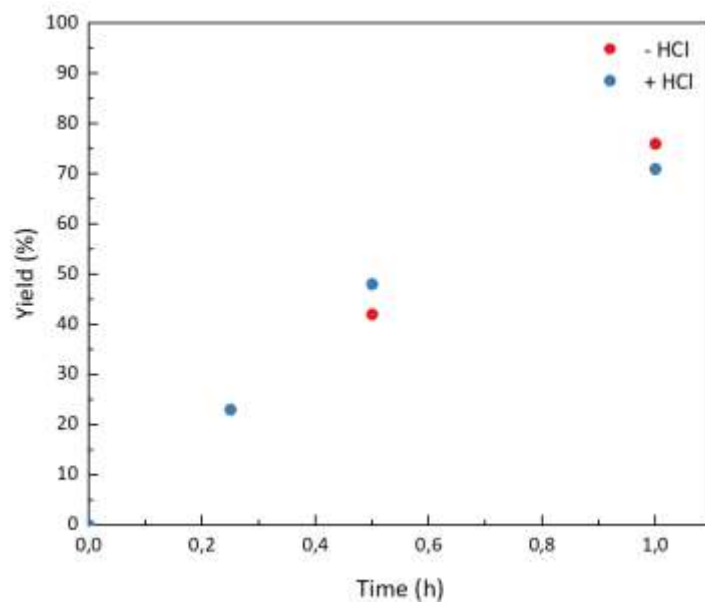


Figure 34bis : Effect of 10 mol%.HCl on the evolution of pyridine yield. Conditions: $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ ($5 \mu\text{mol}$, 5 mol%), PNO ($100 \mu\text{mol}$, 1 equiv.), DIPEA ($570 \mu\text{mol}$; 5.7 equiv.), H_2O (3M), CD_3CN (0.5 mL), cool white LED, 20 °C.

3.1.3 Photoaccumulation of 1ERS-MeCN followed by addition of PNO

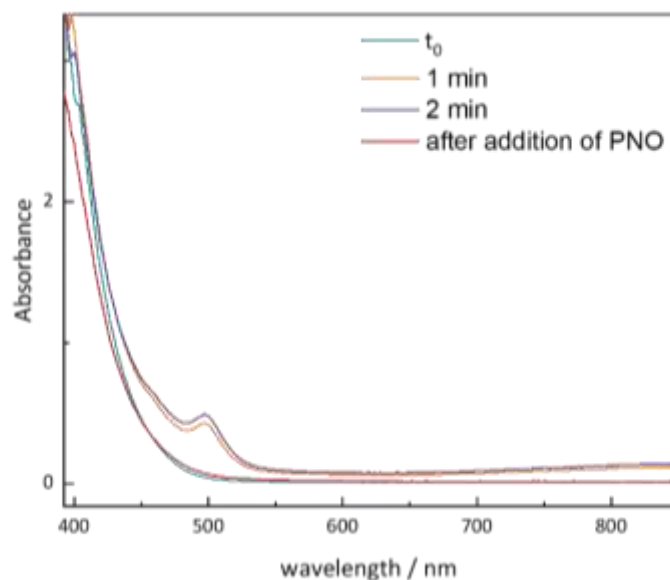


Figure S35: Photoaccumulation of 1ERS-MeCN ($\lambda_{max} = 495$ nm) followed by addition of PNO – conditions: $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ (1 mM), DIPEA (1 M), H_2O (3 M), acetonitrile, argon; PNO: 137 mM (added after 2 minutes of irradiation).

A GC-MS analysis of the sample after addition of PNO showed the presence of pyridine (2 mM) (Figure S36). The calibration curve for pyridine is given in Figure S40.

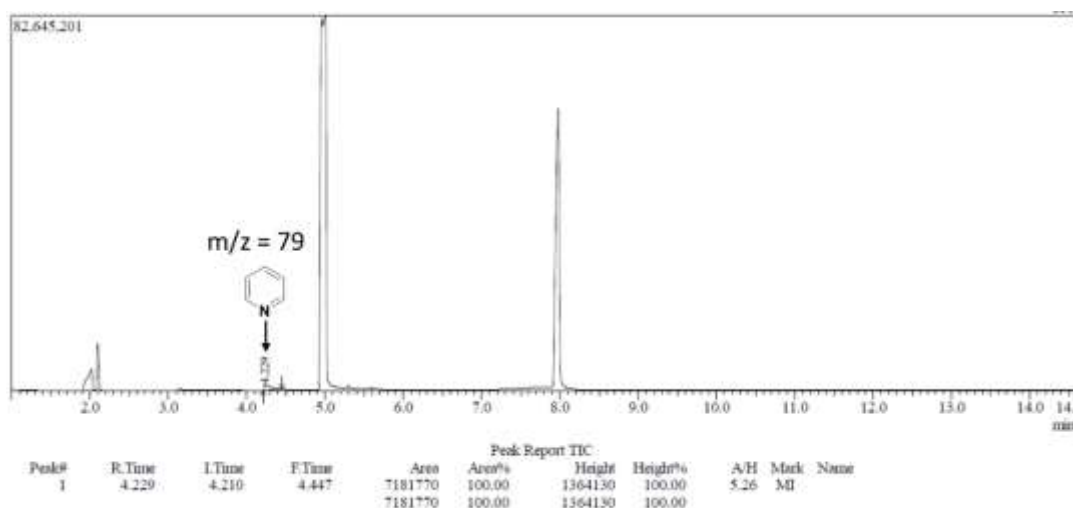


Figure S36: Chromatogram of the crude sample after addition of 137 mM PNO following the photoaccumulation of $[Re(bpy)(CO)_3(MeCN)]^+$

3.1.4 Degradation of DIPEA upon irradiation

During the LFP studies, the region $\lambda < 450$ nm was not interpreted because DIPEA is known to degrade into cyanine dyes upon irradiation, through oligomerization of radical products.²⁸ As a

matter of fact, irradiation of an acetonitrile solution of DIPEA (1 M) during 16 h gave rise to absorbance peaks at 360 nm and 403 nm. (Figure S37).

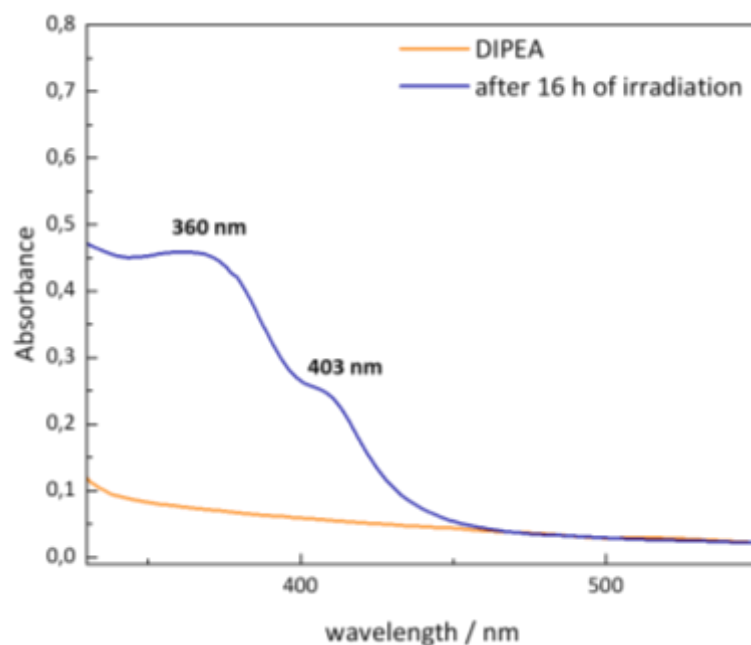


Figure S37: Absorption spectra of a solution of DIPEA (1 mM in acetonitrile) before and after irradiation during 16 h with cool white LEDs.

3.2 Photoaccumulation studies

3.2.1 Photoaccumulation followed by UV-visible spectroscopy

Photoaccumulation experiments were conducted in a 1 cm optical path quartz cuvette hermetically closed with a septum. An Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis spectrophotometer was used. During the measurement, the sample is irradiated with a blue LED light source (SugarCube). The CaryWin software is used for spectra acquisition, in the Scanning Kinetics mode. A scanning rate of 9600 nm/min was applied.

3.2.2 Photoaccumulation followed by IR spectroscopy

To start with, the glass chamber was mounted onto a home-made PTFE cell fitted ATR crystal and the optical fiber was tightened inside the inlet. The junction between the glass chamber

and the IR cell was wrapped with PTFE tape to improve airtightness. The gas chamber was degassed with an argon flow for 20 minutes prior to use. Then, the sample (priorly degassed under argon) was injected onto the prism. The solution layer is ca. 2 mm to ensure light penetration all the way to the diffusion layer in contact with the prism. The blue LED (Sugar cube) was switched on; one spectrum was recorded every 30 seconds.



Figure S38 : Left: set-up used for the photoaccumulation-FTIR studies. Right: glass cell adapted by Bruno Coltrinari designed to work under an inert atmosphere.

3.3 Computational details

Calculations were performed using the Gaussian16 suite of software.²⁹ The MN-15L functional was used in conjunction with the Def2TZVP/W06 basis set for all atoms.^{30–32} All geometries were fully optimized without any symmetry or geometry constraints. Harmonic vibrational analyses were performed to confirm and characterize the structures as minima or transition states. Free energies were calculated within the harmonic approximation for vibrational frequencies. The effects of the solvation by acetonitrile were included in the energy calculations using the SMD model through single point calculations on the gas-phase optimized geometry.³³ UV-visible spectra were obtained using the TD keyword as implemented in the Gaussian software with 100 transitions. The KIE was computed using the Kinisot software (version 2.0.1) developed by the Paton group.³⁴ Geometries and thermodynamic parameters are available upon request.

3.4 Synthesis of complexes

Complexes $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{PNO})](\text{PF}_6)$ and $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{OH})]$ were synthesized starting from $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$, previously prepared according to a reported procedure.³⁵ The NMR data for $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$ are in agreement with those reported in the literature.

[Re(bpy)(CO)₃(OH)] was synthesized following a reported procedure.³⁶ The NMR data are in agreement with those reported in the literature.

K[Re(bpy)(CO)₃] was synthesized following a reported procedure.³⁷ The NMR data are in agreement with those reported in the literature.

3.4.1 Synthesis of [Re(bpy)(CO)₃(PNO)](PF₆)

In a glovebox, a 5 mL round-bottomed flask equipped with a stirring bar and a *J. Young* valve was charged with [Re(bpy)(CO)₃(MeCN)](PF₆) (115 mg, 186 μmol, 1 equiv.), pyridine *N*-oxide (PNO) (36 mg, 378 μmol, 2 equiv.), and 2 mL of anhydrous deuterated benzene. The flask was sealed, brought out of the glovebox, and irradiated at 440 nm at 25 °C using the setup described in part 1.3.2. After 15 minutes a dark orange solid was obtained. The solid was filtered out, washed with 5 mL of petroleum ether, and dried overnight under vacuum overnight to give a light orange powder (85.3 mg). Translucid, light orange platelet crystals suitable for X ray diffraction were grown from 15 min irradiation of a CHCl₃ solution of this powder at 440 nm under an inert atmosphere (Figure S39). Those crystals, identified as [Re(bpy)(CO)₃(PNO)](PF₆), were used in LFP studies.

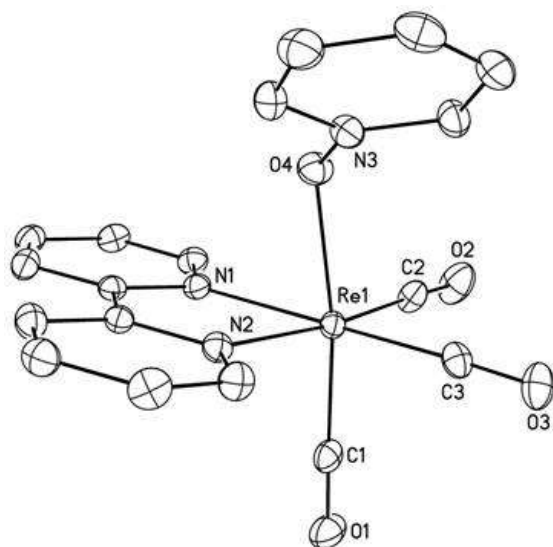


Figure S39 : View of $[Re(bpy)(CO)_3(PNO)](PF_6)$ with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms omitted. The PF_6^- counter-anion is not represented.

3.5 Photocatalytic procedures

The photocatalytic deoxygenation of pyridine *N*-oxide with $[Re(bpy)(CO)_3(OH)]$ was performed using the same procedure reported in part 2.4.3 using the setup with cool white LED described in Figure S3.

3.6 Stoichiometric experiments

The procedure is described for the reaction of $K[Re(bpy)(CO)_3]$ with H_2O . In a glovebox, a THF solution of $K[Re(bpy)(CO)_3]$ (16 mM) was prepared by reduction of $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ with 3 equivalents of KC_8 (to ensure full reduction to $[Re(bpy)(CO)_3]^-$ – unreacted KC_8 was filtered out of the solution) in THF according to a reported procedure.³⁷ 0.5 mL of that solution was poured into a *J. Young* NMR tube. The tube was sealed, brought out of the glovebox, then the solvent was removed *in vacuo*. The tube was brought back into the glovebox and the black solid was solubilized in 0.5 mL of THF-*d*₈ to give a night blue solution. Mesitylene (1 μ L, 7.2 μ mol) was added to that solution as an internal standard. The *J. Young* valve was replaced with a GC septum (GC septum Supelco, thermogreen TM LB-2) and the tube was brought out of the glovebox. Water (27 μ L, 3 M) was carefully added via the septum using a microsyringe under an argon flow. After 3 days, small,

black irregular crystals suitable for X-ray diffraction had grown out of the solution. X-ray analysis enabled to identify them as $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$.

3.7 Analysis data

3.7.1 GC-MS calibration curve

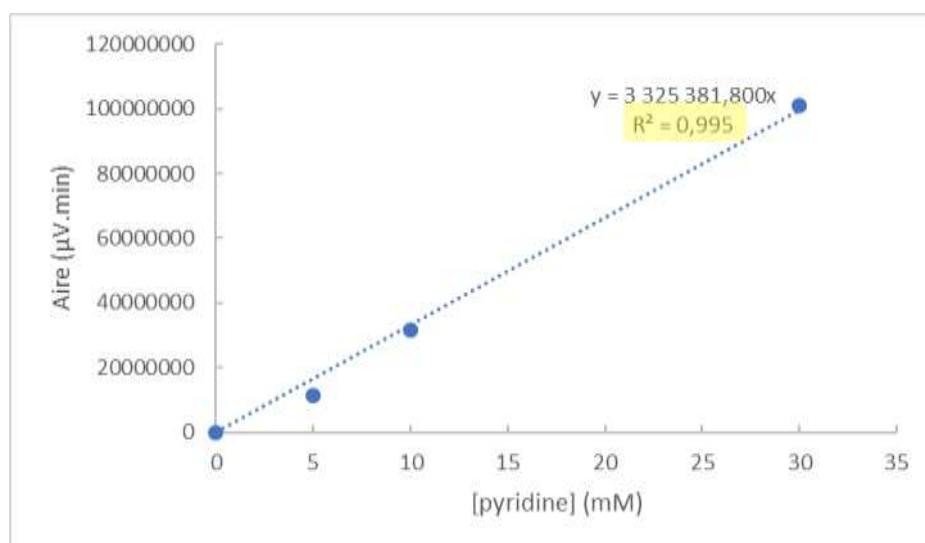


Figure S40 : Calibration curve for pyridine.

3.7.2 Crystallographic data

Table S4: Crystal data and structure refinement details for $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{PNO})](\text{PF}_6)$ and $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2 \cdot 2\text{THF}$

	$[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{PNO})](\text{PF}_6)$	$[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2 \cdot 2\text{THF}$
chemical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{PRe}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8\text{Re}_2$
M(g.mol ⁻¹)	666.48	997.03
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	7.1653(4)	9.7936(3)
<i>b</i> (Å)	18.5723(9)	21.6296(7)
<i>c</i> (Å)	15.4532(7)	15.0791(4)
α (°)	90	90
β (°)	97.225(2)	95.5204(18)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	2040.12(18)	3179.42(17)
Z	4	4
<i>D_c</i> (g.cm ⁻³)	2.170	2.083
μ (mm ⁻¹)	6.122	7.668
<i>F</i> (000)	1272	1912
reflections collected	142557	52682
independent	5269	6026
<i>R</i> _{int}	0.038	0.087
parameters refined	298	433
<i>R</i> ₁	0.019	0.049
w <i>R</i> ₂	0.044	0.121
S	1.104	1.055
Δρ _{min} (e. Å ⁻³)	-1.30	-0.58
Δρ _{max} (e. Å ⁻³)	2.56	3.03

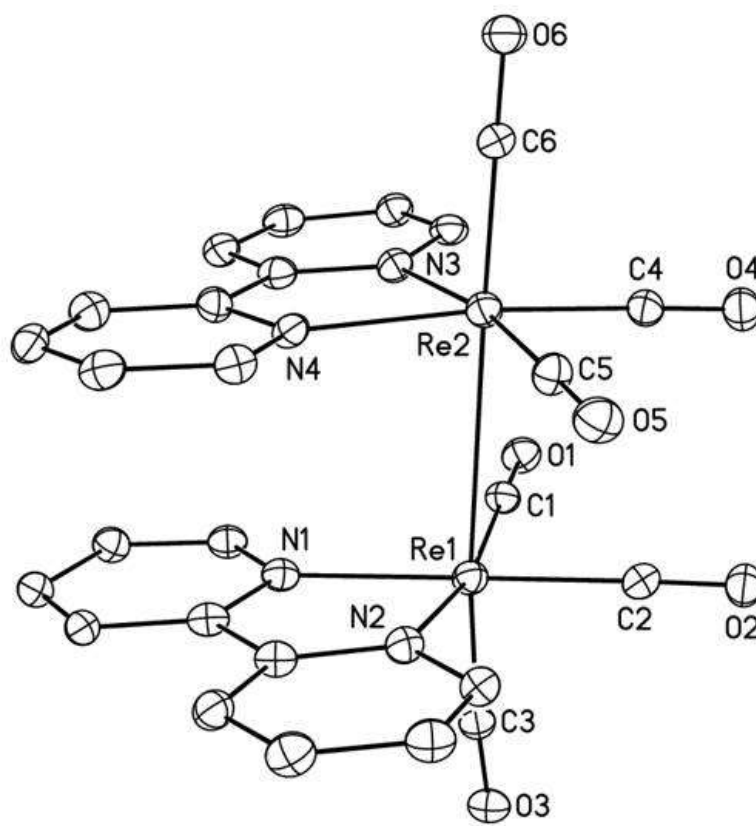


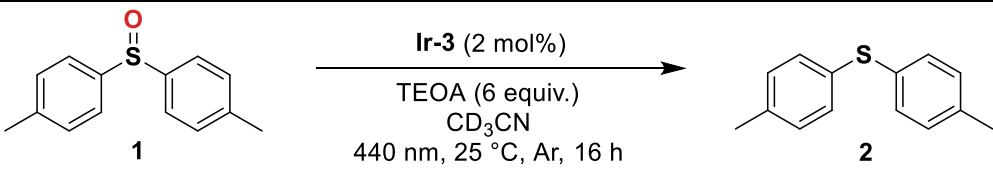
Figure S41 : [View](#) of $[Re(bpy)(CO)_3]_2$ with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms omitted.

4 Experimental support for Chapitre IV

4.1 Supplementary data

4.1.1 Control experiments of the deoxygenation of sulfoxide 1

Table S5: Control experiments – conditions : **Ir-3** (1 μmol , 2 mol%), **1** (50 μmol), TEOA (300 μmol , 6 equiv.), CD_3CN , argon, Kessil[®] LED (440 nm), 25 °C, 16 h, internal standard: mesitylene. Yields are determined by ¹H NMR integration of the crude reaction mixture.

		
Entry	Deviation with respect to standard conditions	Yield after 16 h (%)
1	None	99
2	No light	0
3	No Ir-3	0
4	No TEOA	0

4.1.2 On/off experiment

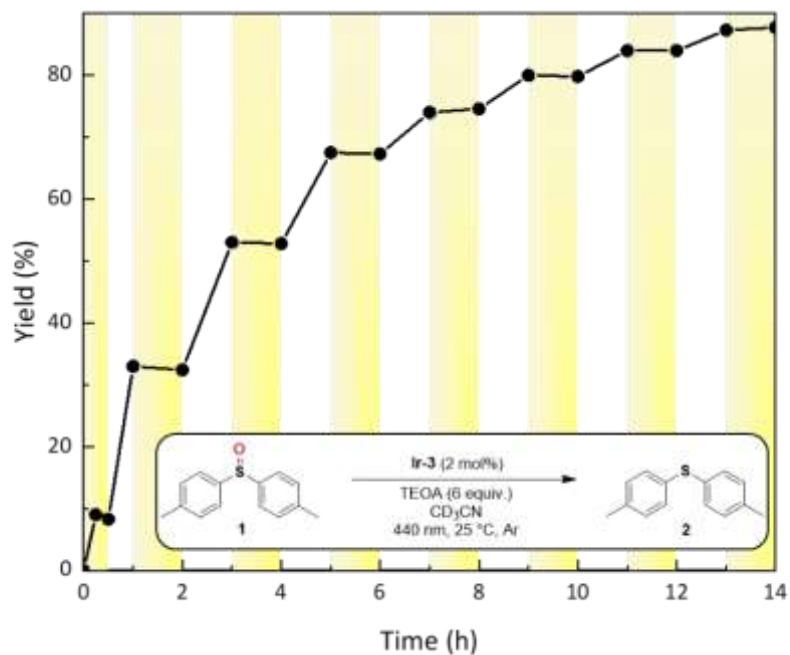


Figure S42: Evolution of the yield in thioether **2** in light and dark. Yellow: light on, white: light off.

4.1.3 Data for the by-product of di-*p*-toluylsulfoxide deoxygenation

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 4.22 (s, 1H), 3.65 (t, *J* = 4.73 Hz, 2H), 2.95 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H), 2.51 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 2.44 (m, 5H), 1.21 (m, 1H) ppm

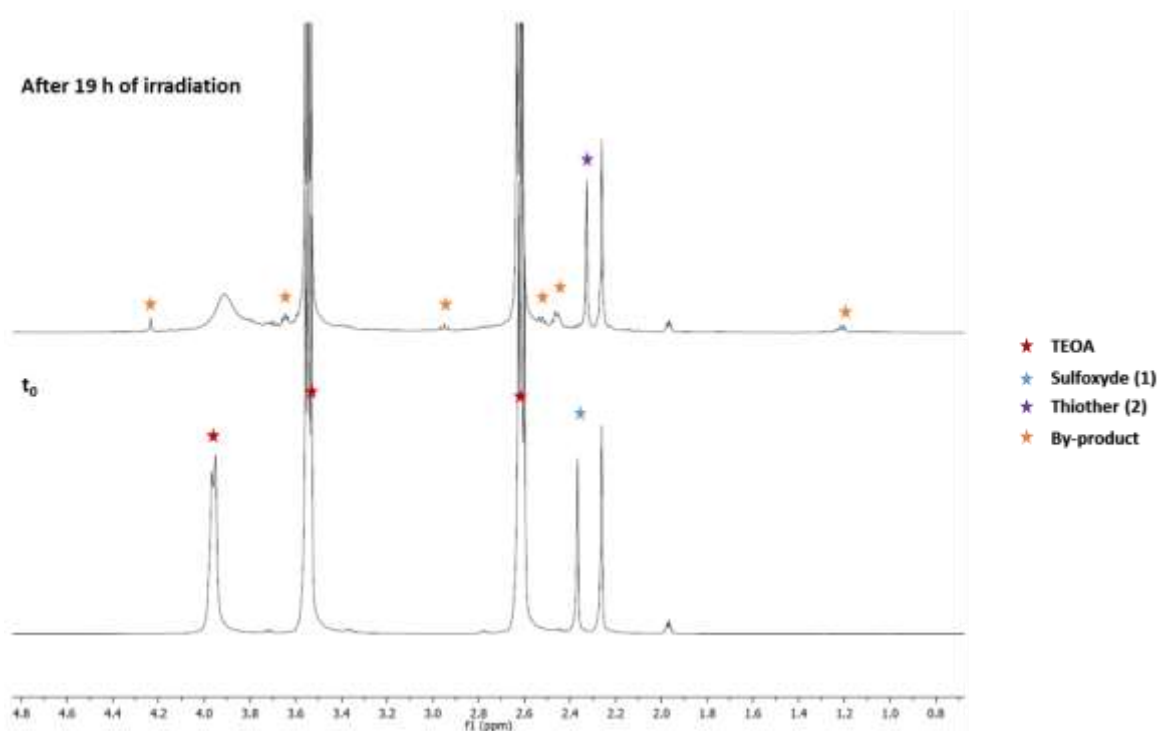


Figure S43: ^1H NMR spectra for the deoxygenation of di-*p*-toluylsulfoxide (**1**): unknown by-product.

4.2 Photocatalytic procedures

4.2.1 Photocatalytic deoxygenation of di-*p*-toluylsulfoxide

The procedure is detailed with photocatalyst $[\text{Ir}(p\text{-F-ppy})_3]$ **Ir-3** (2 mol%). In a glovebox, a 3 mL NMR tube equipped with a *J. Young* valve was charged with **Ir-3** (0.7 mg, 2 mol%), followed by, di-*p*-toluylsulfoxide (**1**) (11.5 mg, 50 μmol , 1 equiv.), CD_3CN (0.5 mL), TEOA (0.4 mL, 300 μmol , 6 equiv.), and mesitylene as an internal standard (10 μL). The tube was sealed, brought out of the glovebox, then left under irradiation at 440 nm using the set-up described in part 1.3.2. The conversion rate and di-*p*-toluyl sulfide (**2**) yield were determined by ^1H NMR integration (protons *ortho* to the methyl substituent) versus mesitylene as an internal standard.

NMR spectra for the photocatalytic deoxygenation of sulfoxide **1** with **Ir-3** are given in Figure S44. The NMR data for product **2** are in agreement with those reported in the literature.³⁸

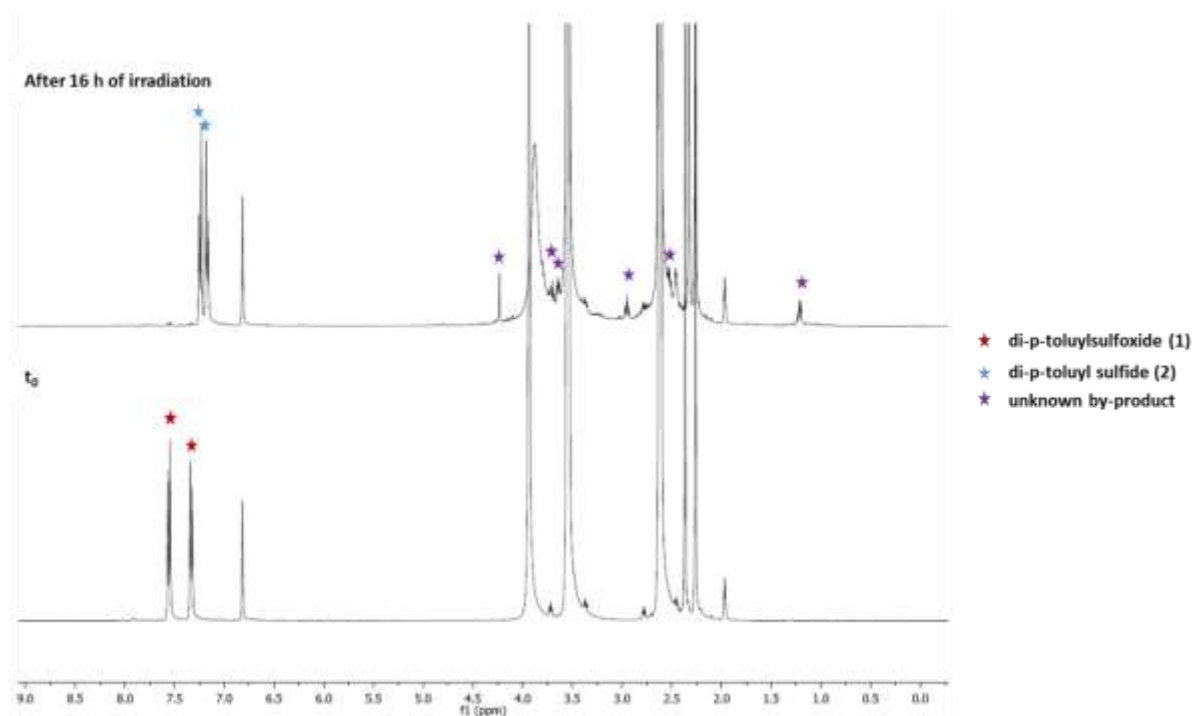


Figure S44 : ^1H NMR spectra for the deoxygenation of di-*p*-toluylsulfoxide (1).

5 References

1. Bruker AXS Madison WI. APEX3, ver. 2019.1-0. at (2019).
2. Bruker Nano Madison WI. SAINT, ver. 8.40A. at (2019).
3. Bruker AXS Madison WI. SADABS, ver. 2016/2. at (2016).
4. Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 3–10 (2015).
5. Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A* **71**, 3–8 (2015).
6. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C* **71**, 3–8 (2015).
7. Hübschle, C. B., Sheldrick, G. M. & Dittrich, B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1281–1284 (2011).
8. Burnett, . N. & Johnson, C. K. ORTEPIII, Report ORNL-6895. at (1996).
9. Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 849–854 (2012).
10. Hooft, R. W. W. Collect. at (1998).
11. Otwinowski, Z. & Minor, W. *Methods enzymol.* vol. 276 (Academic Press, 1997).
12. <https://kessil.com/>.
13. Gibson, D. H., Yin, X., He, H. & Mashuta, M. S. Synthesis and Reactions of fac-[Re(dmbpy)(CO)₃X] (dmbpy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine; X = COOH, CHO) and Their

- Derivatives. *Organometallics* **22**, 337–346 (2003).
14. Smieja, J. M. & Kubiak, C. P. Re(bipy-tBu)(CO)₃Cl-improved Catalytic Activity for Reduction of Carbon Dioxide: IR-Spectroelectrochemical and Mechanistic Studies. *Inorg. Chem.* **49**, 9283–9289 (2010).
 15. Adams, F., Pschenitza, M. & Rieger, B. Yttrium-Catalyzed Synthesis of Bipyridine-Functionalized AB-Block Copolymers: Micellar Support for Photocatalytic Active Rhenium-Complexes. *ChemCatChem* **10**, 4309–4316 (2018).
 16. Schmittel, M., Ganz, A., Schenk, W. A. & Hagel, M. Synthesis and Coordination Properties of 6,6'-dimesityl-2,2'-bipyridine. *Zeitschrift für Naturforsch.* **54b**, 559–564 (1999).
 17. Murray, R. W., Iyanar, K., Chen, J. & Wearing, J. T. Oxidation of organonitrogen compounds by the methyltrioxorhenium-hydrogen peroxide system. *Tetrahedron Lett.* **37**, 805–808 (1996).
 18. Kokatla, H. P., Thomson, P. F., Bae, S., Doddi, V. R. & Lakshman, M. K. Reduction of amine *N*-oxides by diboron reagents. *J. Org. Chem.* **76**, 7842–7848 (2011).
 19. Zhang, M. *et al.* Copper-Catalyzed Cope-Type Hydroamination of Nonactivated Olefins toward Cyclic Nitrones: Scope, Mechanism, and Enantioselective Process Development. *Chem. – A Eur. J.* **25**, 12620–12627 (2019).
 20. Spectral Database for Organic Compounds (SDBS); <http://sdb.sdb.aist.go.jp/sbds/> (accessed July 29 2020). SDBS No. 518, 1824, 9994, 10015, 9996, and 5723.
 21. Kanyiva, K. S., Nakao, Y. & Hiyama, T. Nickel-catalyzed addition of pyridine-*N*-oxides across alkynes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 8872–8874 (2007).
 22. Kim, K. D. & Lee, J. H. Visible-Light Photocatalyzed Deoxygenation of *N*-Heterocyclic *N*-Oxides. *Org. Lett.* **20**, 7712–7716 (2018).
 23. Kokatla, H. P., Thomson, P. F., Bae, S., Doddi, V. R. & Lakshman, M. K. Reduction of amine *N*-oxides by diboron reagents. *J. Org. Chem.* **76**, 7842–7848 (2011).
 24. An, J. H., Kim, K. D. & Lee, J. H. Highly Chemoselective Deoxygenation of *N*-Heterocyclic *N*-Oxides Using Hantzsch Esters as Mild Reducing Agents. *J. Org. Chem.* **86**, 2876–2894 (2021).
 25. Chen, S., Wan, Q. & Badu-Tawiah, A. K. Picomole-Scale Real-Time Photoreaction Screening: Discovery of the Visible-Light-Promoted Dehydrogenation of Tetrahydroquinolines under Ambient Conditions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 9345–9349 (2016).
 26. Creencia, E. C. *et al.* Microwave-assisted Cadogan reaction for the synthesis of 2-aryl-2H-indazoles, 2-aryl-1H-benzimidazoles, 2-carbonylindoles, carbazole, and phenazine. *J. Heterocycl. Chem.* **46**, 1309–1317 (2009).
 27. Portela-Cubillo, F., Lymer, J., Scanlan, E. M., Scott, J. S. & Walton, J. C. Dioxime oxalates; new iminyl radical precursors for syntheses of *N*-heterocycles. *Tetrahedron* **64**, 11908–11916 (2008).
 28. Böhm, A. & Bach, T. Radical Reactions Induced by Visible Light in Dichloromethane Solutions of Hünig's Base: Synthetic Applications and Mechanistic Observations. *Chem. – A Eur. J.* **22**, 15921–15928 (2016).
 29. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 16 Revision C.01. at (2016).
 30. Yu, H. S., He, X. & Truhlar, D. G. MN15-L: A New Local Exchange-Correlation Functional for Kohn-Sham Density Functional Theory with Broad Accuracy for Atoms, Molecules, and Solids. *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 1280–1293 (2016).
 31. Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057–1065 (2006).

32. Weigend, F. & Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297–3305 (2005).
33. Marenich, A. V, Cramer, C. J. & Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **113**, 6378–6396 (2009).
34. Paton, R. Kinisot. at <https://github.com/patonlab/Kinisot> (2022).
35. Morimoto, T. *et al.* CO₂ capture by a rhenium(I) complex with the aid of triethanolamine. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16825–16828 (2013).
36. Gibson, D. H. & Yin, X. Synthesis and Reactions of fac-Re(dmbpy)(CO)₃X (dmbpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl; X = COOH, COOMe, H, OH, and OCHO). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11200–11201 (1998).
37. Benson, E. E. & Kubiak, C. P. Structural investigations into the deactivation pathway of the CO₂ reduction electrocatalyst Re(bpy)(CO)₃Cl. *Chem. Commun.* **48**, 7374–7376 (2012).
38. Tao, C. *et al.* Ligand-Free Copper-Catalyzed Synthesis of Diaryl Thioethers from Aryl Halides and Thioacetamide. *Synlett* **2011**, 134–138 (2011).

