



**HAL**  
open science

# Développement de nouveaux catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO<sub>2</sub>

Asma Khadhraoui

► **To cite this version:**

Asma Khadhraoui. Développement de nouveaux catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Chimie analytique. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF029 . tel-04532891

**HAL Id: tel-04532891**

**<https://theses.hal.science/tel-04532891>**

Submitted on 4 Apr 2024

**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.

# Développement de nouveaux catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO<sub>2</sub>

*Development of new molecular catalysts for CO<sub>2</sub> reduction*

**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'Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay, 91405, Orsay, France, sous la direction de **Ally AUKAULOO**, Professeur et le co-encadrement de **Zakaria HALIME**, chargé de recherche CNRS.

**Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 30 Mars 2022, par**

**Asma KHADHRAOUI**

THESE DE DOCTORAT

NNT : 2022UPASF029

## Composition du Jury

|  |                       |
|--|-----------------------|
| <b>Hynd REMITA</b><br>Directrice de recherche, Université Paris-Saclay     | Présidente du jury    |
| <b>Corinne LAGROST</b><br>Directrice de recherche, Université de Rennes I  | Rapportrice           |
| <b>Maria Rita MEUNIER</b><br>Chargée de recherche, Université de Bourgogne | Rapportrice           |
| <b>Guy ROYAL</b><br>Professeur, Université de Grenoble Alpes               | Examinateur           |
| <b>Marine DESAGE</b><br>Professeur, Université de Strasbourg               | Examinatrice          |
| <b>Zakaria HALIME</b><br>Chargé de recherche, Université Paris-Saclay      | Co-encadrant de thèse |
| <b>Ally AUKAULOO</b><br>Professeur, Université Paris-Saclay                | Directeur de thèse    |



*À l'âme de mon très cher papa*

*Abdelhamid KHADHRAOUI*

*Paix à ton âme... Je t'aime...*

# *Remerciements*

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de l'Équipe de Chimie Inorganique au sein de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay dirigé par Monsieur Ally AUKAULOO, Professeur à l'université de Paris Saclay.

Je tiens à remercier Madame Corinne LAGROST, directrice de recherche à l'Université de Rennes 1 et Madame Maria Rita MEUNIER, chargée de recherche à l'Université de Bourgogne pour avoir accepté la charge d'être rapportrices de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Guy ROYAL, Professeur à l'Université de Grenoble Alpes et Madame Marine DESAGE, Professeur à l'Université de Strasbourg pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame Hynd REMITA, directrice de recherche à l'Université de Paris Saclay qui a fait partie de mon comité de suivi de thèse et qui m'a honoré de présider le jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Ally AUKAULOO, Professeur à l'université de Paris Saclay pour son encadrement de grande qualité. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a portée ainsi que pour sa gentillesse. À travers ses connaissances, son enthousiasme et sa disponibilité, il a su me guider pour mener à bien ce travail. Qu'il soit le plus chaleureusement remercié pour tout ce qu'il a fait.

Je tiens à remercier très vivement mon co-encadrant Monsieur Zakaria HALIME, chargé de recherche à l'Université de Paris Saclay qui m'a appris la synthèse de tous les catalyseurs moléculaires. Sa patience, sa disponibilité, sa bienveillance, les échanges enrichissants de toutes sortes et l'ensemble de ses conseils d'une clarté remarquable ont été précieux tout au long de ces années. Il a dirigé ces travaux avec ferveur et enthousiasme. C'est d'ailleurs son éternel optimisme, dynamisme et sa ferveur envers ces travaux qui m'ont permis de continuer à avancer. Je tiens à lui exprimer dans ses quelques mots ma plus profonde gratitude et mon plus grand respect.

Je tiens à associer à mes remerciements tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail : Monsieur Bernard BOITREL, Professeur à l'Université de Rennes 1 pour son aide dans la synthèse de certains composés.

Monsieur Winfried Leibl pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au CEA pour réaliser certaines expériences.

Monsieur Jean Pierre BALTAZE et Madame Amandine Dos SANTOS pour leur aide pour les caractérisations de mes composés par RMN.

Madame Tanya INCEOGLU et Madame Hélène Maisonneuve pour les mesures de spectrométrie de masse à haute résolution.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à mes collègues et amis pour leur aide, leur bonne humeur et leur soutien : Laura, Adelaida, Amanda, Juan, Nicolo, Axel, Riya, Adrien et Eva.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble de l'équipe ECI et l'ensemble des thésards et post-docs qui sont passés au laboratoire durant ces années. Votre compagnie, votre bonne humeur et votre aide ont été un des éléments primordiaux au cours de ces trois années : Philipp, Tam, Khaled et Maria.

Que tous ceux qui m'ont aidé et accompagné dans ces années trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr. Frédéric Gloaguen qui dans un premier temps m'a initié à l'électrochimie lors de mon stage de M2.

Je ne saurais terminer sans remercier du fond du cœur mes chers parents qui m'ont toujours soutenu et qui durant toute ma vie ont été présent à mes côtés pour me reconforter, sans eux rien n'aurait été possible. Ils ont toujours su me porter vers le haut de part leurs encouragements, leurs soutiens moraux et financiers.

Je dédie ce travail à l'âme de mon père Abdelhamid KHADHRAOUI, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. Tout l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers papa : mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour. Ce travail est le résultat de l'esprit de sacrifice dont il a fait preuve, de l'encouragement et le soutien qu'il n'a cessé de manifester. Je t'aime papa, ma plus grande fierté. Paix à ton âme.

À ma mère Jezia, la prunelle de mes yeux, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurais point te remercier comme il se doit. Ton affection et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles ! Je ne trouverai jamais assez de mots pour t'exprimer tout mon amour, ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour les sacrifices consentis.

Je dédie également ce travail à mes frères : Achraf pour tout ce que tu m'a fait ton amour ton affection et tes sacrifices, Oussama et Aymen ainsi que mes petits neveux et ma petite nièce adorables qui m'ont beaucoup soutenu tout au long de mes années d'études. Je remercie mon mari pour son soutien et sa patience, tous les membres de ma grande famille et mes amies.

Aucune dédicace ne saurait exprimer à sa juste valeur tout l'amour, le respect et le dévouement que je porte pour vous tous.



**Titre :** Développement de nouveaux catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO<sub>2</sub>.

**Mots clés :** Porphyrines de Fer, liquide ionique, catalyseurs, électrochimie, électrocatalyse, réduction du CO<sub>2</sub>.

**Résumé :** La réduction des émissions de CO<sub>2</sub> dans notre atmosphère représente une priorité majeure sur le plan environnemental, économique et scientifique. Le développement de catalyseurs permettant de capturer, activer, réduire et valoriser le CO<sub>2</sub> est au cœur de ce défi. Les métalloporphyrines, en particulier celles du Fer, sont parmi les catalyseurs moléculaires les plus performants pour transformer le CO<sub>2</sub> par des réactions d'oxydoréduction. Pour rendre ces réactions plus économiques en termes d'énergie nous cherchons à réduire leur coût énergétique opérationnel, c'est-à-dire à abaisser le potentiel auquel l'électrocatalyse est réalisée. En s'inspirant de l'enzyme CO déshydrogénase (CODH) qui catalyse la réduction réversible du CO<sub>2</sub> en CO, nous avons synthétisé diverses séries de porphyrines de Fer fonctionnalisées.

Nous avons montré que la présence des groupements chargés positivement de type liquide ionique dans la seconde sphère de coordination pourrait aider à stabiliser l'intermédiaire [Fe-CO<sub>2</sub>] lors de l'électrocatalyse par des interactions électrostatiques à travers l'espace. Nous avons également prouvé que ces catalyseurs présentent des activités électrocatalytiques élevées à des faibles surtensions dans l'eau comme solvant et source de protons propres. Enfin, nous avons démontré que les performances électrocatalytiques de ces modèles impliquant des interactions électrostatiques à travers l'espace dépasse celle des catalyseurs optimisés selon la stratégie classique des effets électroniques à travers les liaisons chimiques.

**Title:** Development of new molecular catalysts for CO<sub>2</sub> reduction.

**Keywords:** Iron porphyrins, Ionic liquid, catalysts, electrochemistry, electrocatalysis, CO<sub>2</sub> reduction.

**Abstract:** Reducing CO<sub>2</sub> emissions in the atmosphere is a major environmental, economic and scientific priority. The development of catalysts that capture, activate, reduce and valorize CO<sub>2</sub> is at the heart of this challenge. Metalloporphyrins, especially iron ones, are among the most efficient molecular catalysts to transform CO<sub>2</sub> through redox reactions. To optimise the energy efficiency of these reactions, we aim to reduce their operational energy cost by lowering the electrochemical potential at which the electrocatalysis is performed. Inspired by the CO dehydrogenase (CODH) enzyme that catalyzes the reversible reduction of CO<sub>2</sub> to CO, we synthesized various series of functionalized iron porphyrins.

We have shown that the presence of positively charged ionic liquid like moieties in the second coordination sphere can stabilize the [Fe-CO<sub>2</sub>] intermediate during electrocatalysis by through space electrostatic interactions. We have also proven that these catalysts can exhibit high electrocatalytic activities at low overpotentials in water as a clean solvent and proton source. Finally, we have demonstrated that the electrocatalytic performances of these models involving through space electrostatic interactions surpass those of catalysts optimized using the classical strategy based on through bond electronic effects.



## Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Liste des abréviations .....</b>  | <b>6</b>  |
| <b><i>Introduction Générale .....</i></b>  | <b>9</b>  |
| <b><i>Chapitre 1 : État de l'art .....</i></b>   | <b>16</b> |
| <b>1.1 Transformation du CO<sub>2</sub> en carburant propre .....</b>  | <b>17</b> |
| <b>1.2 Catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO<sub>2</sub> .....</b>  | <b>20</b> |
| <b>1.3 Catalyse homogène pour la réduction du CO<sub>2</sub>.....</b>  | <b>22</b> |
| 1.3.1 Complexe de porphyrine de Fer comme catalyseur pour la réduction du CO <sub>2</sub> .....  | 22        |
| 1.3.2 Évaluation de la performance électrocatalytique des catalyseurs.....   | 25        |
| 1.3.3 Complexes de porphyrines de Fer modifiés : effets électroniques .....  | 28        |
| <b>1.4 Activation et transformation du CO<sub>2</sub> : Inspiration de la nature .....</b>   | <b>31</b> |
| <b>1.5 Catalyse hétérogène par immobilisation de catalyseurs moléculaires .....</b>  | <b>32</b> |
| 1.5.1 Modification des électrodes par adsorption .....   | 32        |
| 1.5.2 Modification des électrodes par électropolymérisation .....  | 35        |
| 1.5.3 Modification de l'électrode à l'aide de nanotubes de carbone multi-parois et d'une membrane Nafion .....                               | 35        |
| <b>1.6 Effet de la seconde sphère de coordination sur la catalyse .....</b>  | <b>36</b> |
| 1.6.1 Source locale de proton.....   | 37        |
| 1.6.2 Relais de liaison Hydrogène .....  | 43        |
| 1.6.3 Interactions électrostatiques .....  | 51        |
| 1.6.4 Complexes de type porphyrine de Fer bimétallique comme catalyseur de réduction du CO <sub>2</sub> .....                                | 54        |
| <b>1.7 Objectifs de la thèse dans ce contexte .....</b>  | <b>57</b> |
| <b><i>Chapitre 2 : Modification de la seconde sphère de coordination en introduisant des groupements de type liquides ioniques .....</i></b> | <b>59</b> |
| <b>2.1 Introduction.....</b>   | <b>61</b> |
| <b>2.2 Objectifs .....</b>   | <b>64</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.3 Nouveau catalyseur comportant des groupements méthylimidazoliums (Fe-4-Im).....</b>   | <b>65</b> |
| 2.3.1 Le synthon de départ : la tetrakis(o-aminophényl)porphyrine $\alpha^4$ .....   | 65        |
| 2.3.2 Introduction des espaceurs préorganisés.....   | 67        |
| 2.3.3 Insertion du Fer.....  | 68        |
| 2.3.4 Introduction des groupements méthylimidazoliums.....   | 68        |
| <b>2.4 Propriétés électrochimiques et catalytiques du catalyseur Fe-4-Im en milieu organique.....</b>  | <b>69</b> |
| 2.4.1 Étude des propriétés électrochimiques par voltammétrie cyclique.....   | 69        |
| 2.4.2 Étude comparative.....   | 72        |
| 2.4.3 Application de la méthode <i>FOWA</i> .....  | 74        |
| 2.4.4 Constante d'association du $\text{CO}_2$ .....   | 79        |
| 2.4.5 Effet cinétique isotopique (Kinetic Isotope Effect : KIE).....   | 82        |
| <b>2.5 Réduction du <math>\text{CO}_2</math> en milieu aqueux.....</b>   | <b>84</b> |
| 2.5.1 Évaluation des propriétés catalytiques par voltammétrie cyclique.....  | 84        |
| 2.5.2 Évaluation des propriétés catalytiques par électrolyse préparative.....  | 86        |
| <b>2.6 Conclusion.....</b>   | <b>89</b> |
| <b><i>Chapitre 3 : Étude de l'influence de la nature des groupements cationiques sur la catalyse de réduction du <math>\text{CO}_2</math>.....</i></b> | <b>91</b> |
| <b>3.1 Introduction et objectifs.....</b>  | <b>93</b> |
| <b>3.2 Nouveaux catalyseurs pour la réduction du <math>\text{CO}_2</math>.....</b>   | <b>94</b> |
| 3.2.1 Catalyseur comportant des groupements triméthyl-alkyl-ammoniums... 94  |           |
| 3.2.1.1 Synthèse du catalyseur Fe-4-NMe <sub>3</sub> .....   | 94        |
| 3.2.1.2 Propriétés électrochimiques de Fe-4-NMe <sub>3</sub> dans la DMF.....  | 94        |
| 3.2.2 Catalyseurs comportant des groupements triéthyl-alkyl-ammoniums.....   | 96        |
| 3.2.2.1 Synthèse du catalyseur Fe-4-NEt <sub>3</sub> .....   | 96        |
| 3.2.2.2 Propriétés électrochimiques de Fe-4-NEt <sub>3</sub> dans la DMF.....  | 97        |
| 3.2.3 Analyse comparative des catalyseurs en utilisant la méthode <i>FOWA</i> en milieu organique.....   | 98        |
| 3.2.4 Propriétés électrochimiques de Fe-4-Im et Fe-4-NMe <sub>3</sub> dans l'eau.....  | 99        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 3.2.5      | Analyse comparative des catalyseurs en utilisant la méthode <i>FOWA</i> dans l'eau.....  | 10         |
| 1          |  |            |
| <b>3.3</b> | <b>Influence du positionnement des groupements cationiques en géométrie <math>\alpha\beta\alpha\beta</math> sur les performances catalytiques .....</b>  | <b>103</b> |
| 3.3.1      | Synthèse des catalyseurs Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ et Fe-4-NMe <sub>3</sub> - $\alpha\beta\alpha\beta$ .....   | 103        |
| 3.3.2      | Propriétés électrochimiques des catalyseurs Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ et Fe-4-NMe <sub>3</sub> - $\alpha\beta\alpha\beta$ dans la DMF .....  | 105        |
| 3.3.2.1    | Voltammétrie cyclique du catalyseur Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ .....  | 105        |
| 3.3.2.2    | Voltammétrie cyclique du catalyseur Fe-4-NMe <sub>3</sub> - $\alpha\beta\alpha\beta$ .....   | 106        |
| 3.3.3      | Analyse comparative des catalyseurs Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ , Fe-4-NMe <sub>3</sub> - $\alpha\beta\alpha\beta$ , Fe-4-Im- $\alpha^4$ et Fe-4-NMe <sub>3</sub> - $\alpha^4$ en utilisant la méthode <i>FOWA</i> dans la DMF ..... | 107        |
| 3.3.4      | Propriétés électrochimiques des catalyseurs Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ et Fe-4-NMe <sub>3</sub> - $\alpha\beta\alpha\beta$ dans l'eau .....   | 108        |
| 3.3.4.1    | Voltammétrie cyclique du catalyseur Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ .....  | 108        |
| 3.3.4.2    | Voltammétrie cyclique du catalyseur Fe-4-NMe <sub>3</sub> - $\alpha\beta\alpha\beta$ .....   | 109        |
| 3.3.5      | Application de la méthode <i>FOWA</i> dans l'eau.....  | 110        |
| <b>3.4</b> | <b>Étude de l'effet du type du contre-anion sur la performance des catalyseurs de type Fe-4-Im et Fe-4-NMe<sub>3</sub> en milieu organique.....</b>  | <b>111</b> |
| 3.4.1      | Effet du changement du contre-anion sur les propriétés catalytiques du catalyseur Fe-4-NMe <sub>3</sub> .....  | 111        |
| 3.4.2      | Effet du changement du contre-anion sur les propriétés catalytiques de Fe-4-Im.....  | 112        |
| <b>3.5</b> | <b>Conclusion .....</b>  | <b>114</b> |
|            | <b>Chapitre 4 : Étude de l'influence du nombre de groupements méthylimidazoliums sur les propriétés catalytiques.....</b>  | <b>116</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Introduction et objectifs .....</b>   | <b>118</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Synthèse des catalyseurs ayant un ou deux groupements méthylimidazoliums.....</b>   | <b>119</b> |
| 4.2.1      | Synthèse du synthon de départ.....   | 121        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 4.2.1.1    | Synthèse de l'aminophénylporphyrine ayant deux fonctions amines                                   | 121        |
| 4.2.1.2    | Synthèse de l'aminophénylporphyrine ayant une seule fonction amine.....                           | 123        |
| 4.2.2      | Introduction des espaceurs préorganisés.....  | 124        |
| 4.2.3      | Insertion du Fer .....  | 125        |
| 4.2.4      | Introduction des groupements méthylimidazoliums .....   | 125        |
| <b>4.3</b> | <b>Étude des propriétés électrocatalytiques en milieu organique .....</b>                         | <b>126</b> |
| 4.3.1      | Voltammétrie cyclique du catalyseur Fe-2-Im .....   | 126        |
| 4.3.2      | Voltammétrie cyclique du catalyseur Fe-1-Im .....   | 127        |
| 4.3.3      | Application de la méthode <i>FOWA</i> .....   | 129        |
| 4.3.4      | Constante d'association du CO <sub>2</sub> .....  | 131        |
| 4.3.5      | Effet cinétique isotopique (KIE).....   | 132        |
| <b>4.4</b> | <b>Combinaison de l'effet électronique et de l'interaction électrostatique .</b>                  | <b>133</b> |
| 4.4.1      | Synthèse du catalyseur Fe-F <sub>6</sub> -1-Im.....   | 134        |
| 4.4.2      | Étude électrochimique par voltammétrie cyclique .....   | 135        |
| 4.4.3      | Application de la méthode <i>FOWA</i> .....   | 135        |
| 4.4.4      | Constante d'association du CO <sub>2</sub> et effet cinétique isotopique KIE .....                | 137        |
| <b>4.5</b> | <b>Électrolyse préparative par les catalyseurs Fe-2-Im, Fe-1-Im et Fe-F<sub>6</sub>-1-Im.....</b> | <b>138</b> |
| <b>4.6</b> | <b>Conclusion .....</b>   | <b>139</b> |
|            | <b>Conclusion et perspectives .....</b>   | <b>142</b> |
|            | <b>Partie expérimentale .....</b>   | <b>149</b> |
|            | <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>188</b> |



## *Liste des abréviations*

|      |   |
|------|---|
| CODH | Monoxyde de carbone déshydrogénase                  |
| CV   | Voltammétrie cyclique                               |
| CPET | <i>Concerted Proton Electron Transfer</i>           |
| d    | Doublet   |
| DDQ  | 2,3-dichloro-5,6-dicyano- <i>para</i> -benzoquinone |
| DFT  | <i>Density functional theory</i>                    |
| DMF  | <i>N,N</i> -diméthylformamide                       |
| ESI  | <i>Electrospray Ionisation</i>                      |
| Et   | Éthyl   |
| FDH  | Formate dehydrogenase                               |
| FE   | <i>Faradaic efficiency</i>                          |
| FOWA | <i>Foot-Of-the-Wave Analysis</i>                    |
| GC   | <i>Gas chromatography</i>                           |
| Gt   | Gigatonnes  |
| HCl  | Acide chlorhydrique                                 |
| HRMS | <i>High Resolution Mass Spectroscopy</i>            |
| Im   | Méthylimidazolium                                   |
| KIE  | <i>Kinetic Isotopic Effect</i>                      |
| Me   | Méthyl  |
| MS   | <i>Mass Spectroscopy</i>                            |
| NHE  | <i>Normal hydrogen electrode</i>                    |

|                    |   |
|--------------------|---|
| nm                 | Nanomètre                                 |
| PhOH               | Phénol                                    |
| RMN                | Résonance Magnétique Nucléaire            |
| s                  | Singulet                                  |
| SHE                | <i>Standard hydrogen electrode</i>        |
| t                  | Triplet                                   |
| TBAPF <sub>6</sub> | Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium |
| TEA                | Triéthylamine                             |
| TFA                | Acide trifluoroacétique                   |
| TFE                | Trifluoroéthanol                          |
| THF                | Tétrahydrofurane                          |
| <i>TOF</i>         | <i>Turnover frequency</i>                 |
| <i>TON</i>         | <i>Turnover number</i>                    |
| TPP                | Tétraphénylporphyrine                     |
| UV                 | Ultraviolet                               |



---

# *Introduction Générale*

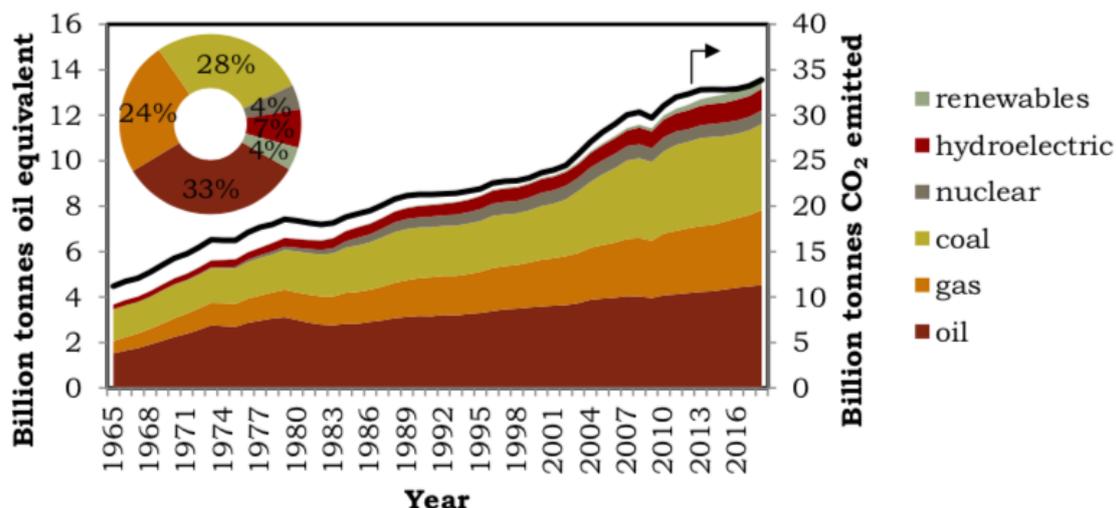
---



Une des grandes questions et un des principaux enjeux de notre siècle est de savoir comment répondre à la demande énergétique croissante qui va de pair avec la croissance démographique et économique. Depuis la révolution industrielle, la consommation d'énergie n'a cessé d'augmenter comme le montre la **figure 1**. La consommation énergétique mondiale a progressé de 109% en 45 ans, de 1973 à 2018 ; elle s'élevait en 2018, selon l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE),<sup>[1]</sup> à 9 938 Mtep, dont 19% sous forme d'électricité, qui est aujourd'hui présente dans toutes les activités de la vie quotidienne : éclairage, chauffage, cuisson, transports, santé, informatique... Avec l'augmentation attendue de la population mondiale (1 à 2 milliards supplémentaires) et l'urbanisation croissante, les besoins en électricité vont fortement progresser : + 60% selon l'AIE. Elle représenterait alors un quart de la demande d'énergie, contre 19% aujourd'hui.

Les principales sources d'énergie primaire sont les combustibles fossiles, tels que le charbon, le gaz naturel et le pétrole, qui contribuent à 84,3% de la consommation énergétique mondiale en 2019. Les autres sources d'énergies sont l'énergie nucléaire issue de la fission dont le principal inconvénient est la gestion des déchets, et les énergies renouvelables. Bien qu'une électricité à faible coût provenant de sources renouvelables soit souhaitable et représente une solution attractive de plus en plus utilisée dans les pays industrialisés, cependant un inconvénient majeur de ce vecteur énergétique (l'électricité), est qu'il n'est pas facile de le stocker en grandes quantités et quelle que soit son origine cela a un coût élevé.

Les combustibles fossiles sont des produits issus de la photosynthèse naturelle pendant des millions d'années. Ils contiennent des produits en teneur réduite de carbone et à faible (charbon), moyenne (pétrole) ou grande (gaz naturel) teneur en hydrogène. La combustion des liaisons C-C et C-H de ces hydrocarbures dans une réaction exothermique avec l'oxygène libère l'énergie stockée et elles servent de vecteurs énergétiques.<sup>[2]</sup> La forte dépendance à l'égard de ces sources d'énergie constitue toutefois une préoccupation mondiale critique car les combustibles fossiles sont limités et les humains les utilisent à un rythme alarmant. L'épuisement de ces ressources ne concerne pas seulement la crise énergétique mondiale croissante, mais aussi la pénurie de sources de carbone pour produire divers composés organiques synthétiques, polymères et matériaux carbonés, qui sont des sources essentielles pour le secteur industriel.



**Figure 1 :** Consommation mondiale d'énergie par type de source de combustible de 1965 à 2018, le cercle indique la contribution en pourcentage de chaque type de combustible. La ligne noire montre les émissions de CO<sub>2</sub> liées à la combustion du pétrole, du charbon et du gaz naturel. Données tirées de « BP Statistical Review of 2019 World Energy ». [3]

Une préoccupation beaucoup plus importante est l'émission du dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre dominant, qui accompagne l'utilisation de ces vecteurs énergétiques. Comme le montre la **figure 1**, pour chaque milliard de tonnes d'équivalent pétrole de combustible fossile consommé, environ 2 à 3 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> sont émises. Ce qui est inquiétant, c'est que le rythme auquel les activités humaines émettent du CO<sub>2</sub> dépasse le rythme auquel les systèmes naturels de photosynthèse sont capables de séquestrer le CO<sub>2</sub>, ce qui entraîne une augmentation de sa concentration dans l'atmosphère.

Les émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> dues aux énergies fossiles atteignent 36,8 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> en 2019. Selon le Bulletin annuel de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM), [4] une agence de l'ONU, la concentration de dioxyde de carbone dans l'atmosphère a brutalement augmenté en 2019, la moyenne annuelle franchissant le seuil de 410 ppm et la hausse s'est poursuivie en 2020, alors que la pandémie de Covid-19 a forcé de nombreux pays à mettre à l'arrêt leur économie. « La baisse des émissions liées au confinement ne représente qu'un petit point sur la courbe à long terme. Or, nous devons aplatir cette dernière de façon durable », a déclaré le secrétaire général de l'OMM.

Dans le monde, selon les données du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), [5] les principaux grands secteurs de l'économie mondiale contribuant aux émissions de CO<sub>2</sub> sont les suivants : la production de chaleur et d'électricité

avec 25%, l'agriculture, la foresterie et l'utilisation des sols 24%, les industries 21%, les transports 14%, d'autres productions d'énergie 10% et les bâtiments 6%.

Le cinquième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), publié en 2014,<sup>[6]</sup> indique que l'augmentation de ces émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique a gravement perturbé le système climatique, entraînant des répercussions sur les systèmes naturels et humains sur tous les continents et dans tous les océans. Parmi ces impacts, on peut citer l'augmentation de la température moyenne mondiale ; l'année 2016 a été caractérisée par  $+1,1$  °C par rapport à la période préindustrielle. A côté de cela, le niveau moyen de la mer s'est élevé de  $1,7 \pm 0,3$  mm/an sur la période 1901-2010. Le taux d'élévation du niveau marin s'est accéléré durant les dernières décennies pour atteindre  $3,4 \pm 0,4$  mm/an sur la période 1993-2018. D'autre part, les régions polaires perdent de la glace et cette perte s'est accrue depuis environ 2006. Entre 2006 et 2015, la masse de la calotte glaciaire de Groenland s'est réduite de  $278 \pm 11$  Gt/an et celle de la calotte de l'Antarctique de  $159 \pm 19$  Gt/an. Ces pertes correspondent respectivement à des contributions à l'élévation mondiale du niveau des mers de  $0,77 \pm 0,03$  mm/an et de  $0,43 \pm 0,05$  mm/an.

La poursuite de l'émission de ces gaz à effet de serre provoquera un réchauffement supplémentaire d'ici la fin du 21<sup>e</sup> siècle, entraînant un risque très élevé d'impacts mondiaux graves, généralisés et irréversibles. L'accord de Paris en décembre 2015 a donc été adopté par 197 nations pour lutter contre le changement climatique et pour accélérer et intensifier les actions et les investissements nécessaires à un avenir durable à faible intensité de carbone.<sup>[7]</sup> L'objectif central de l'accord de Paris est de renforcer la réponse mondiale à la menace du changement climatique en maintenant l'augmentation de la température mondiale à un niveau bien inférieur à 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels et de poursuivre les efforts pour limiter encore davantage l'augmentation de la température à 1,5 °C,<sup>[7]</sup> ce qui a en partie accéléré la recherche mondiale et la mise en œuvre de stratégies de capture, de stockage et d'utilisation du carbone.

Mon travail de thèse s'articule autour du développement de nouveaux catalyseurs pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Dans un premier temps, nous présenterons dans le premier chapitre des modèles utilisés pour la réduction du CO<sub>2</sub> en s'inspirant des connaissances obtenues à partir des systèmes naturels connus pour la transformation du CO<sub>2</sub>. Nous présenterons également les enjeux de ces modèles en catalyse et nous étudierons en particulier des catalyseurs de type porphyrine de Fer.

Dans le chapitre 2, nous développerons un nouveau catalyseur plus élaboré, comportant des groupements cationiques de type liquide ionique, pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Nous étudierons ses propriétés électrochimiques par voltammétrie cyclique et nous les comparerons par la suite à celles des catalyseurs connus dans la littérature à l'aide de la méthode « *Foot Of The Wave Analysis* ».

Le troisième chapitre décrira l'influence du changement du type des groupements cationiques dans la seconde sphère de coordination sur la catalyse de la réduction du CO<sub>2</sub>, des triméthyl-alkyl-ammoniums puis des triéthyl-alkyl-ammoniums seront incorporés à la périphérie de la porphyrine de Fer à la place des méthylimidazoliums. Après la synthèse et la caractérisation de chacun de ces catalyseurs, nous ferons une étude électrochimique pour chacun de ces catalyseurs afin de comparer leurs activités catalytiques. Une étude sur l'effet du changement du contre-anion sera également décrite.

Le dernier chapitre détaillera l'effet de la diminution du nombre de bras incorporant les groupements méthylimidazoliums de quatre à deux puis à un. L'effet de la combinaison des effets électroniques et des effets d'interactions électrostatique à travers l'espace dans un seul modèle sera aussi examiné.



---

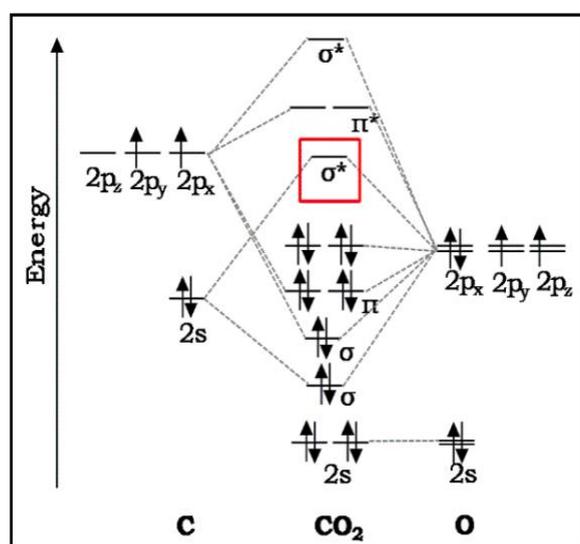
# *Chapitre 1 : État de l'art*

---



## 1.1 Transformation du CO<sub>2</sub> en carburant propre

La première question fondamentale que nous devons nous poser est la suivante : comment pouvons-nous transformer le CO<sub>2</sub>? Un coup d'œil sur le diagramme orbital moléculaire du CO<sub>2</sub> montre des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  entièrement remplies, avec ou sans liaison, ce qui donne une molécule très stable (**Figure 1-1**). L'étape initiale pour activer et transformer la molécule du CO<sub>2</sub> implique un transfert d'un électron (c'est-à-dire un processus de réduction) qui occupera l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse  $\sigma^*$  anti-liante (LUMO). Cela entraîne une augmentation de la distance C-O, qui se manifeste par la courbure de la molécule qui est initialement linéaire.<sup>[8]</sup> Cette molécule coudée peut ensuite interagir plus facilement avec les électrophiles et les nucléophiles.



**Figure 1-1** : Diagramme d'orbitales moléculaires du CO<sub>2</sub>.

Cependant, la difficulté fondamentale concernant le développement d'une stratégie pour la fixation ou la transformation chimique du CO<sub>2</sub> réside dans sa très grande stabilité thermodynamique. A titre de comparaison, si l'enthalpie libre du dioxygène (O<sub>2</sub>), une autre molécule atmosphérique réduite dans le vivant, est de 0 kJ/mol à 298 K, celle du CO<sub>2</sub> est de -396,36 kJ/mol. Cette stabilité se traduit aussi par un potentiel standard  $E^\circ(\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\cdot-})$  pour le transfert du premier électron vers le CO<sub>2</sub> de -1,97 V vs. NHE (*Normal hydrogen electrode*) dans une solution de DMF et de -1,90 V vs. NHE dans l'eau (**Eq.1**).<sup>[9]</sup> Ce potentiel très

réducteur dans le cas du CO<sub>2</sub> est dû à la grande énergie de réorganisation nécessaire pour passer de la forme linéaire du CO<sub>2</sub> à la forme coudée du CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> (**Eq.1**).

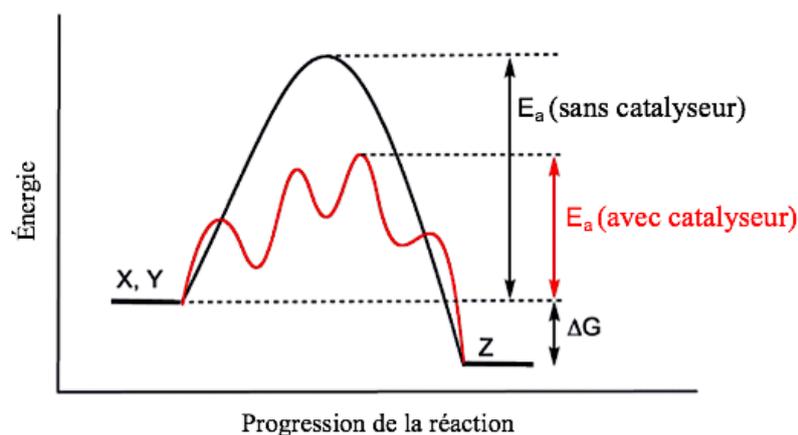


Les processus impliquant un transfert multiple d'électrons et de protons sont plus favorables que les réductions monoélectroniques car elles peuvent conduire à des molécules thermodynamiquement plus stables comme le monoxyde de carbone (CO), l'acide formique (HCOOH), le formaldéhyde (H<sub>2</sub>CO), le méthanol (H<sub>3</sub>COH) et le méthane (CH<sub>4</sub>). Pour ces procédés de transfert d'électrons couplés aux protons (PCET), le potentiel est moins négatif comme le montre le **tableau 1-1 (Eq.2-6)**.

|              |   |                                 |
|--------------|---|---------------------------------|
| <b>Eq.2:</b> | $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$            | $E^0 = -0,53 \text{ V vs. NHE}$ |
| <b>Eq.3:</b> | $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH}$                              | $E^0 = -0,61 \text{ V vs. NHE}$ |
| <b>Eq.4:</b> | $\text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$          | $E^0 = -0,48 \text{ V vs. NHE}$ |
| <b>Eq.5:</b> | $\text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ | $E^0 = -0,38 \text{ V vs. NHE}$ |
| <b>Eq.6:</b> | $\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$         | $E^0 = -0,24 \text{ V vs. NHE}$ |

**Tableau 1-1 :** Potentiels standard des différentes réactions de réduction du CO<sub>2</sub> dans l'eau à 25 °C.<sup>[9]</sup>

En outre, cette facilité thermodynamique s'accompagne d'un coût cinétique, qui consiste à rassembler tous les protons et les électrons dans des voies appropriées pour obtenir la réaction souhaitée. Par conséquent, pour obtenir un produit final, la barrière d'activation de chaque intermédiaire doit être surmontée. Bien que le potentiel standard de réduction du CO<sub>2</sub> pour chaque produit semble être raisonnable, des potentiels très négatifs sont nécessaires pour la formation de multiples intermédiaires. Ainsi pour transformer le CO<sub>2</sub> en surmontant les barrières thermodynamiques et cinétiques de sa réduction, des catalyseurs sont nécessaires pour stabiliser les états de transition intermédiaires et abaisser leur énergie d'activation (**Figure 1-2**).



**Figure 1-2 :** Profils d'énergie potentielle montrant l'effet d'un catalyseur dans une réaction chimique exothermique (hypothétique)  $X + Y \rightarrow Z$ .

La réduction du  $\text{CO}_2$  la « plus accessible » est celle associée à 2 électrons et 2 protons pour former l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) ou le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) qui peut être utilisé par la suite dans les procédés de Fischer-Tropsch. En effet, ce procédé, du nom des chimistes allemands qui l'ont inventé en 1923, est une réaction chimique qui permet de synthétiser par catalyse des hydrocarbures à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène provenant généralement de la gazéification du charbon ou du reformage à la vapeur du gaz naturel.<sup>[10]</sup> Le  $\text{CO}$  sert aussi comme matière première importante dans des procédés industriels tels que la production de l'acide acétique par les procédés Cativa-Monsanto<sup>[11]</sup> et la production de phosgène utile pour la préparation d'isocyanates, de polycarbonates et de polyuréthanes.<sup>[12]</sup>

La conception d'un catalyseur sélectif et performant, qui peut diminuer l'énergie d'activation initiale pour la réduction du  $\text{CO}_2$  est le point crucial de cette thématique de recherche. Nous présenterons dans la suite les catalyseurs étudiés dans la littérature pour la réduction du  $\text{CO}_2$ .

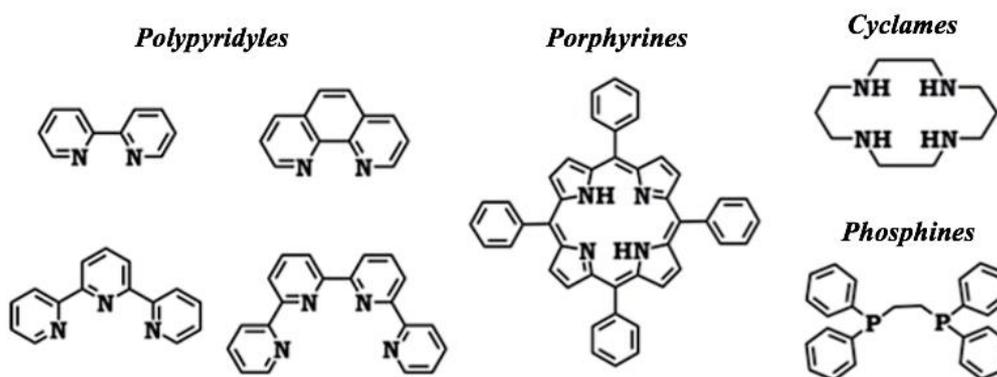
## 1.2 Catalyseurs moléculaires pour la réduction du $\text{CO}_2$

La chimie moléculaire donne de nombreuses possibilités pour mettre en œuvre plusieurs méthodes de développement et d'optimisation de catalyseurs. Les premières études sur les catalyseurs moléculaires se concentraient principalement sur les métaux précieux.<sup>[13–22]</sup>

Les principales classes de ligands étudiées sont de type polypyridyles, phosphines, cyclam et aza-macrocycles, ainsi que les porphyrines et les phtalocyanines, la principale classe

des métaux est Ni, Co, Mn et Fe. Le Mn et le Fe sont les métaux les plus abondants de la croûte terrestre et constituent les candidats les plus prometteurs pour la réduction du CO<sub>2</sub>.<sup>[14]</sup>

Les ligands sont généralement répertoriés en deux grandes familles : les innocents et les non innocents. Les aza-macrocycles tels que le cyclame, les phosphines et les ligands contenant du soufre constituent le premier ensemble de ligands, tandis que les systèmes π tels que les porphyrines, les ligands macrocycliques similaires (phtalocyanines ou azaporphyrines) et les ligands polypyridyles (par exemple les bipyridines, les phénanthrolines, les terpyridines, les quaterpyridines, etc) constituent le second ensemble de ligands (**Schéma 1-1**).<sup>[14,23-30]</sup>

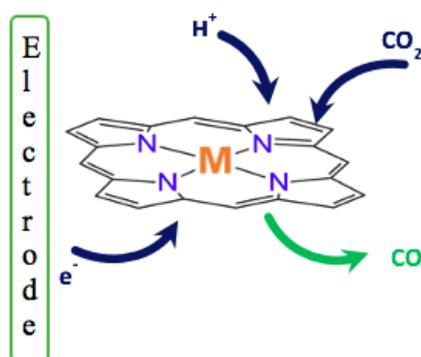


**Schéma 1-1** : Ligands les plus communs des catalyseurs pour la réduction du CO<sub>2</sub>.

En 1974, la première étude sur la réduction électrocatalytique avec un complexe métallique contenant des ligands macrocycliques N<sub>4</sub> a été rapportée par Meshitsuka<sup>[31]</sup> et ses collègues en utilisant des phtalocyanines de cobalt et de nickel. Depuis, les phtalocyanines ont été considérées comme une classe intéressante d'électrocatalyseurs pour la réduction du CO<sub>2</sub>, en raison de leur activité élevée et de la sélectivité des produits.<sup>[32-35]</sup>

Par analogie avec la structure des phtalocyanines, les complexes de porphyrines métalliques ont été des électrocatalyseurs prédominants dans la littérature en raison de leurs performances catalytiques élevées.<sup>[32,36-40]</sup> Les modèles de métalporphyrines ont fait l'objet de nombreuses recherches pour l'activation à la fois réductrice et oxydative de petites molécules.<sup>[41]</sup> Ceci étant, principalement en raison de leur implication dans les systèmes naturels réalisant de tels processus. Les enzymes contenant des métalporphyrines sont impliquées dans la réduction de l'oxygène, des nitrites, des sulfites et l'activation réductrice de l'oxygène.<sup>[42-45]</sup> Les métalporphyrines ont attiré une attention particulière pour la réduction

du CO<sub>2</sub> étant donné que les modèles hémiques ont longtemps été étudiés comme modèles de la cytochrome c oxydase pour effectuer la réduction à quatre électrons de l'O<sub>2</sub> ou l'activation réductrice de l'O<sub>2</sub> par la famille des oxygénases.<sup>[14,28,29,37,46-50]</sup> Bien que les métalloporphyrines ne sont pas impliquées dans les sites catalytiques des enzymes clés qui fixent le CO<sub>2</sub> dans la nature,<sup>[8]</sup> les chimistes se sont intéressés à étudier leurs potentialités vis-à-vis la réduction du CO<sub>2</sub> (**Schéma 1-2**).



**Schéma 1-2** : Réduction du CO<sub>2</sub> en CO par des métalloporphyrines.

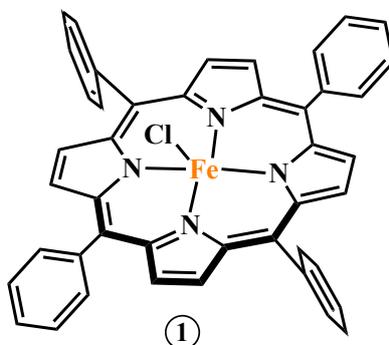
### 1.3 Catalyse homogène pour la réduction du CO<sub>2</sub>

La catalyse homogène offre deux avantages principaux. Le premier est la relative facilité de modifier synthétiquement la structure et donc les propriétés physiques du catalyseur afin de moduler les performances du système catalytique, le second est la meilleure compatibilité des conditions homogènes avec les différentes méthodes spectroscopiques employées pour détecter et caractériser les intermédiaires réactionnels, ce qui facilite l'élucidation des détails mécanistiques de la réaction catalytique.

#### 1.3.1 Complexe de porphyrine de Fer comme catalyseur pour la réduction du CO<sub>2</sub>

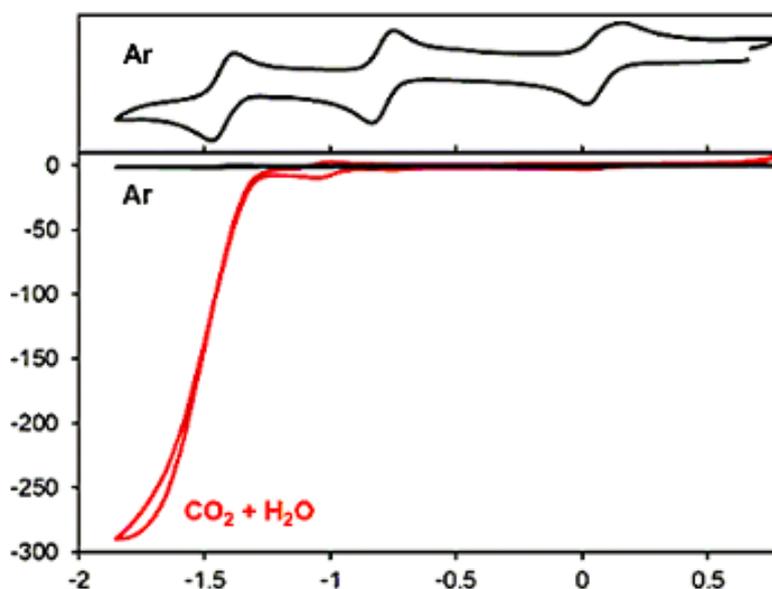
Les premiers articles décrivant l'activité électrocatalytique des métalloporphyrines pour la réduction du CO<sub>2</sub> ont été rapportées dans les années 1970.<sup>[46]</sup> Par la suite, Savéant et ses collègues ont été les premiers à fournir une étude électrochimique approfondie sur la réduction à deux électrons du CO<sub>2</sub> en CO avec la tétraphénylporphyrine de Fer (**FeTPP**, **Schéma 1-3**).<sup>[51]</sup> Le **FeTPP** est un système complètement aromatique constitué d'un macro-hétérocycle tétrapyrrolique plan dont les quatre sous-unités de pyrrole sont reliées sur les carbones  $\alpha$  par

des ponts méthylènes. Chacun de ces ponts est substitué par un groupement phényle perpendiculaire au plan. Le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est situé dans la cavité centrale de la porphyrine lié par complexation aux quatre atomes d'azote.



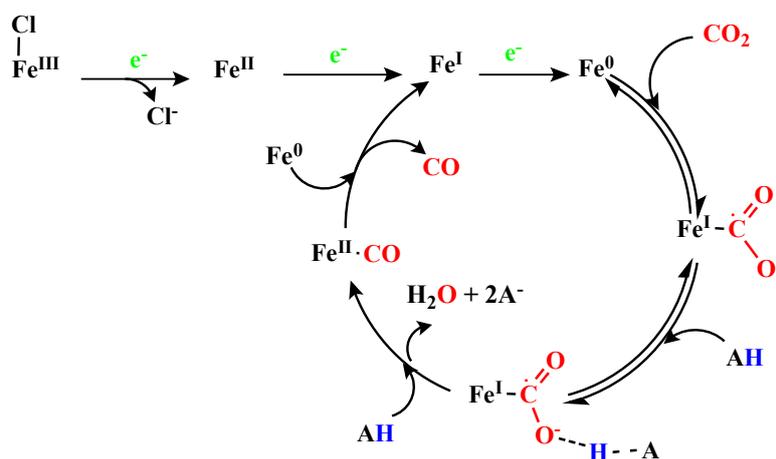
**Schéma 1-3** : Structure de la tétraphénylporphyrine de Fer (**FeTPP**).

La réponse en voltammétrie cyclique dans la DMF, sous atmosphère inerte, met en évidence trois vagues réversibles d'oxydoréduction du complexe **FeTPP**. Dans un mécanisme général proposé, chacune de ces vagues résulte d'une étape mono-électronique qui correspond au passage par un degré d'oxydoréduction du centre métallique (**Figure 1-3**). Ces vagues sont attribuées aux couples redox formels  $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II/I}}$  et  $\text{Fe}^{\text{I/0}}$ .



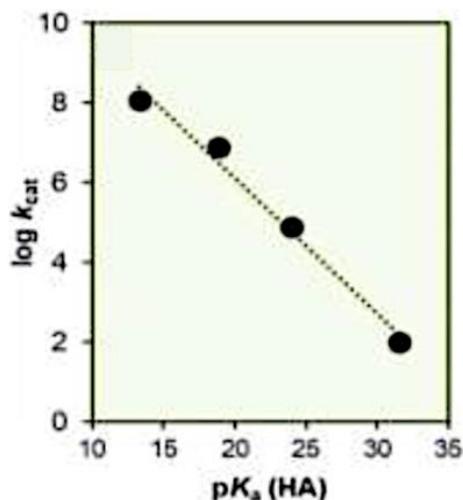
**Figure 1-3** : Voltammétrie cyclique (CV) de la porphyrine **FeTPP** dans la DMF contenant 0,1 M de  $\text{TBAPF}_6$  sous atmosphère d'argon (noir) et sous  $\text{CO}_2$  avec addition de 5,5 M de  $\text{H}_2\text{O}$  (rouge).

Le voltammogramme en présence de CO<sub>2</sub> et d'un acide de Brønsted ne montre aucune modification des vagues de réduction du Fe<sup>III</sup> en Fe<sup>II</sup> et du Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>I</sup>. En revanche, une augmentation importante de l'intensité du courant de la vague de réduction du Fe<sup>I</sup> en Fe<sup>0</sup> a été constatée, ainsi qu'une modification de sa forme et une perte de la réversibilité qui s'explique par une réaction catalytique (**Figure 1-3**).



**Schéma 1-4 :** Mécanisme proposé pour la réduction catalytique du CO<sub>2</sub> par la **FeTTP** en présence d'un acide de Brønsted (AH).

L'espèce active Fe<sup>0</sup> est suffisamment nucléophile pour réagir avec le substrat (CO<sub>2</sub>) en formant un intermédiaire [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>]. Ceci est suivi d'un processus concerté de protonation et de transfert d'électrons intramoléculaire, permettant le clivage de l'une des liaisons C-O pour former un adduit Fe<sup>II</sup>-CO (**Schéma 1-4**).<sup>[52]</sup> Des travaux décrits dans la littérature ont mis en évidence l'importance des acides de Lewis (exemple Mg<sup>2+</sup>)<sup>[37]</sup> et du pKa des acides de Brønsted (exemple acide acétique, phénol, trifluoroéthanol, eau)<sup>[40,41]</sup> dans la modulation de l'activité électrocatalytique (**Figure 1-4**), éventuellement en intervenant par des étapes intermédiaires couplées aux protons. Le CO est ensuite libéré après une réduction homogène d'un électron par une autre espèce Fe<sup>0</sup>, fermant le cycle catalytique.



**Figure 1-4 :** Importance du pKa de l'acide (acide acétique, phénol, trifluoroéthanol, eau) dans la modulation de la constante cinétique globale de la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> catalysée par la **FeTPP**.<sup>[52]</sup>

L'étude des effets de différentes substitutions sur les performances catalytiques des métalloporphyrines semble être une stratégie prometteuse. En effet, le substrat (CO<sub>2</sub>) se lie au centre métallique qui est généralement responsable à lui transférer des électrons. Ainsi les modifications du ligand porphyrinique permettent de moduler l'activité catalytique du centre métallique.

### 1.3.2 Évaluation de la performance électrocatalytique des catalyseurs

Les électrocatalyseurs moléculaires homogènes pour la réduction du CO<sub>2</sub> sont évalués en fonction de leur activité catalytique, de leur efficacité énergétique, de leur sélectivité et de leur stabilité. L'activité du catalyseur est indiquée par la vitesse de la réaction catalytique sous forme de fréquence de renouvellement (*TOF*). Plus la *TOF* est élevée, plus il se forme de produits par catalyseur par unité de temps (s<sup>-1</sup>). L'efficacité énergétique fait référence à l'efficacité avec laquelle l'énergie électrique est utilisée pour effectuer la réaction et elle est décrite en termes de rendement faradique (FE) et de surtension. Le rendement faradique est déterminé en divisant la quantité équivalente d'électrons stockés dans les produits formés par la quantité totale de charge passée au cours de l'électrolyse à l'échelle préparative. Puisqu'il inclut la distribution des produits, le rendement faradique est également souvent utilisé pour définir la sélectivité du système. La surtension ( $\eta$ ) fait référence au potentiel supplémentaire

devant être appliqué au système au-delà du potentiel thermodynamique de la réaction. Le rendement faradique élevé des porphyrines de Fer pour la production sélective de CO<sub>2</sub> en CO et leur bonne stabilité<sup>[53–59]</sup> ont laissé la plupart des améliorations de conception axées sur l'augmentation de la *TOF* et la réduction de la surtension. Un bon catalyseur moléculaire doit opérer son transfert d'électrons à un potentiel  $E_{cat^{ox/red}}^0$  (potentiel standard du catalyseur) le plus proche du potentiel thermodynamique de la réaction  $E_{produit(s)/substrat(s)}^0$  et doit permettre d'avoir une cinétique de réaction catalytique rapide ( $k_{cat}$ ).

Savéant et ses collègues ont mis au point une méthode d'analyse pour l'estimation rapide de la *TOF*, appelée « *Foot Of the Wave Analysis* » (*FOWA*), par des mesures standard de voltammétrie cyclique (CV).<sup>[52,60–62]</sup> Cette analyse prend en compte la vitesse de la réaction catalytique se produisant au sein de la couche de réaction-diffusion de l'électrode, empêchant toute contribution de phénomènes secondaires tels que la consommation de substrat, la désactivation du catalyseur et/ou l'inhibition du produit.

A partir des mesures de CV en absence et en présence du substrat CO<sub>2</sub>, l'analyse est basée sur la corrélation linéaire entre le rapport courant  $i/i_p^0$  et le terme  $1/(1 + \exp[\frac{F}{RT}(E - E_{cat}^0)])$  où  $i$  représente le courant catalytique en présence de CO<sub>2</sub>,  $i_p^0$  est l'intensité du pic de courant en absence de CO<sub>2</sub>,  $F$  est la constante de faraday,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température absolue,  $E$  est le potentiel appliqué et  $E_{cat}^0$  est le potentiel standard du pic de réduction réversible de la forme active du catalyseur (couple Fe<sup>I/0</sup> pour les porphyrines de Fer).

$$\frac{i}{i_p^0} = \frac{2.24 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} k_{cat} C_{cat}^0}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{cat}^0)\right]} \quad \text{Éq. 1-1}$$

Le tracé de  $i/i_p^0$  par rapport  $1/(1 + \exp[\frac{F}{RT}(E - E_{cat}^0)])$  donne une ligne droite avec une pente =  $2.24 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} k_{cat} C_{cat}^0$  où  $v$  est la vitesse de balayage exprimée en V.s<sup>-1</sup> et  $C_{cat}^0$  est la concentration initiale du catalyseur. À partir de cette pente, on peut déterminer  $k_{cat}$ , et par conséquent, déduire la valeur de  $TOF_{max}$  à partir des équations suivantes :

$$TOF_{max} = k_{cat} * C_{cat}^0 \quad \text{Éq. 1-2}$$

$$TOF = \frac{TOF_{max}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{CO_2/CO}^0 - E_{cat}^0 - \eta)\right]} \quad \text{Éq. 1-3}$$

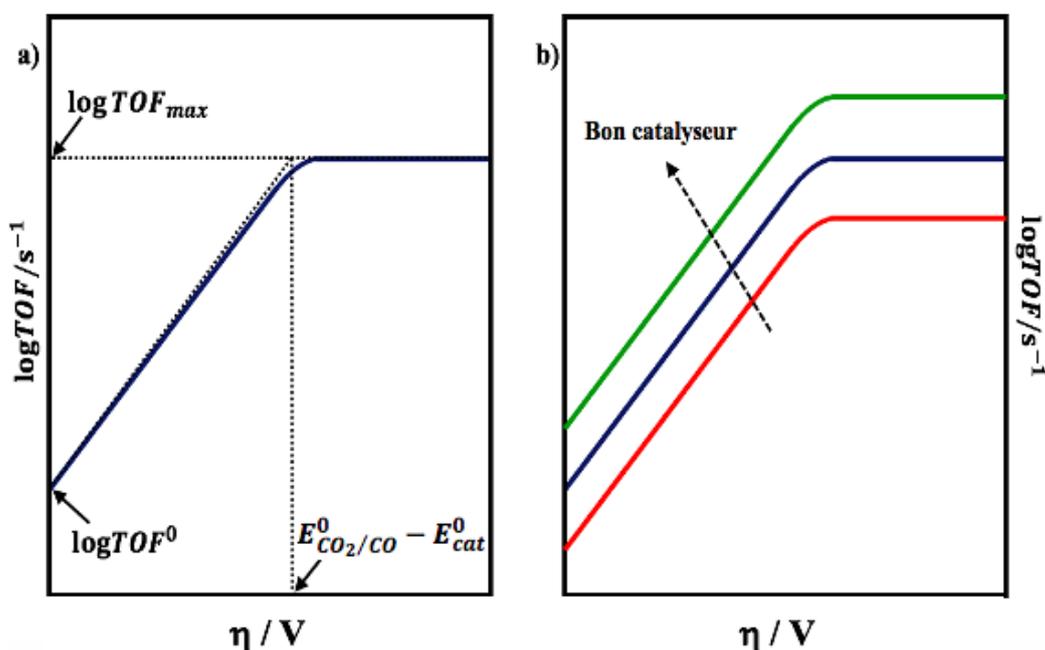
Cette expression nous permet de relier la *TOF* à la surtension ( $\eta$ ) qui est la différence entre le potentiel standard de la réduction du CO<sub>2</sub> ( $E_{CO_2/CO}^0$ ) et le potentiel appliqué ( $E$ ) tel que décrit dans l'équation 1-4 :

$$\eta = E_{CO_2/CO}^0 - E \quad \text{Éq. 1-4}$$

Il est donc possible de tracer à partir des voltammogrammes, la courbe de la *TOF* en fonction de la surtension. Il s'agit d'une nouvelle représentation du voltammogramme dans laquelle la *TOF* est exprimée en logarithme décimal à la manière des courbes de *Tafel* catalytique (**Figure 1-5 a**).

La courbe reliant le logarithme décimal de la *TOF* à la surtension possède deux asymptotes. Pour les surtensions élevées, l'exponentielle décroissante du dénominateur tend vers 0 alors  $\log TOF = \log TOF_{max}$ . Pour les faibles surtensions, l'équation se simplifie en  $\log TOF = \log TOF^0 + \frac{F}{RT \ln 10} \eta$  où  $TOF^0$  correspond à la fréquence de renouvellement lorsque la surtension est nulle.

Rassembler les tracés de *Tafel* catalytique pour chaque catalyseur dans un même diagramme devient alors un outil de comparaison des activités catalytiques intrinsèques et des conditions opératoires optimales. Dans le but d'améliorer l'activité catalytique (*TOF* plus élevée) et d'abaisser la surtension, un bon catalyseur serait envisagé pour avoir un tracé de *Tafel* catalytique décalé en diagonale vers le haut à gauche (**Figure 1-5 b**).

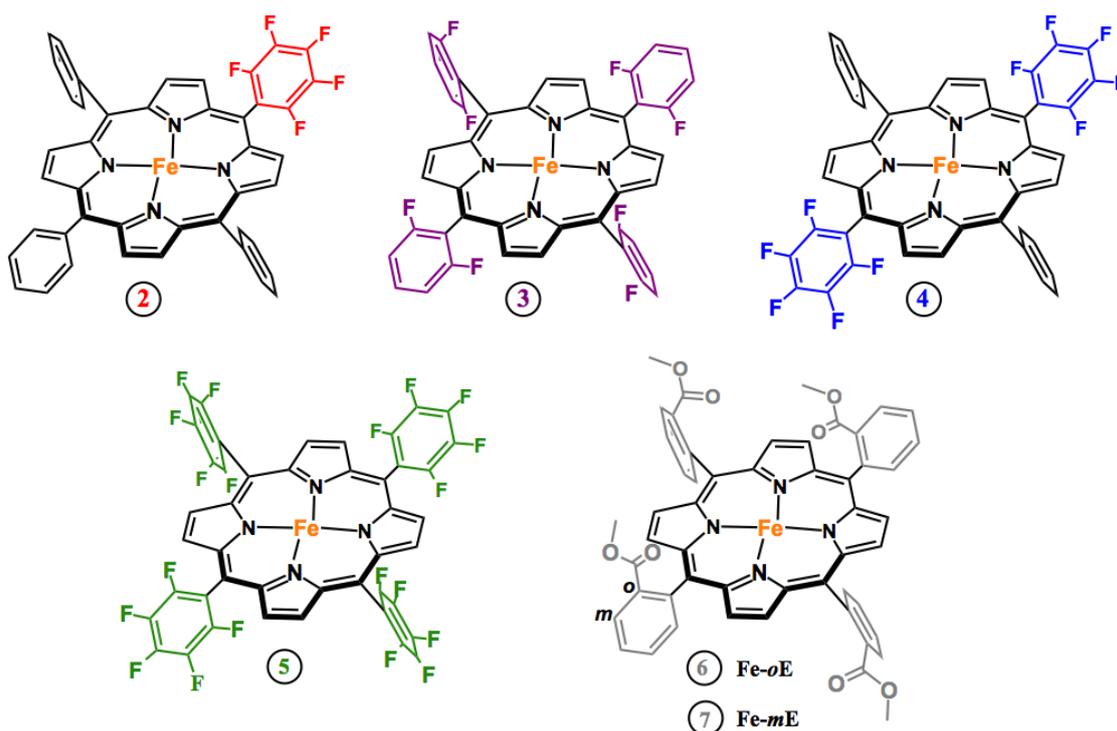


**Figure 1-5 :** (a) Tracé de *Tafel* catalytique reliant la *TOF* et la surtension ( $\eta$ ). (b) Décalage attendu du tracé de *Tafel* catalytique (du rouge au vert) lors de l'amélioration des performances catalytiques d'un catalyseur.

### 1.3.3 Complexes de porphyrines de Fer modifiés : effets électroniques

Une stratégie classique pour abaisser la surtension du système catalytique consiste à incorporer des groupements fonctionnels qui peuvent induire des effets électroniques à travers la structure. L'introduction de groupements électroattracteurs tels que les atomes de fluor sur les groupements phényle à la périphérie de la porphyrine devrait diminuer la surtension car cela abaisse la densité électronique à proximité du site actif du métal. En effet, cela facilite l'injection des électrons dans les catalyseurs moléculaires, déplaçant ainsi les potentiels redox du couple formel  $Fe^{I/0}$  où la catalyse se produit vers des valeurs plus positives ce qui se traduit par une diminution de la surtension. Ces effets électroniques sont cumulatifs de telle sorte que l'augmentation du nombre d'atomes de fluor de cinq à huit à dix et à vingt dans les catalyseurs **2**, **3**, **4** et **5**, respectivement (**Schéma 1-5**), entraîne une diminution systématique de la surtension de la réaction catalytique.<sup>[56-58]</sup> Cela se manifeste par un décalage vers la gauche dans le diagramme de *Tafel* catalytique de la **figure 1-6 a**. Cependant, cela se produit avec une diminution de l'activité catalytique qui se manifeste par un décalage vers le bas le long de l'axe du  $\log TOF$  du tracé de *Tafel* catalytique. En effet, le déplacement anodique du potentiel de réduction auquel l'espèce active  $Fe^0$  est générée, rend cette espèce moins nucléophile et moins

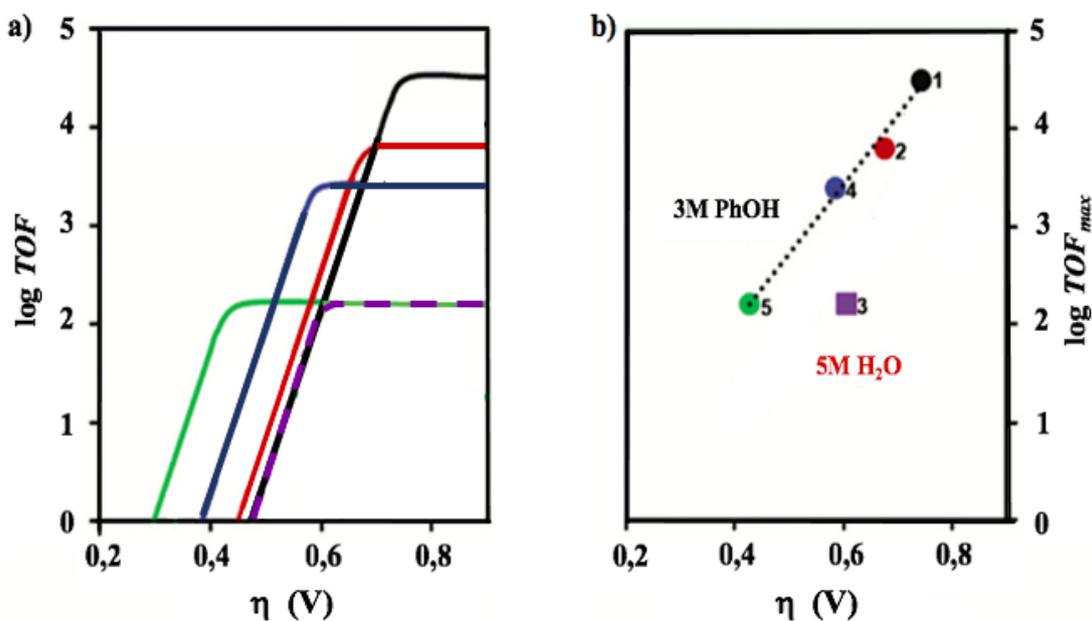
rapide à activer le substrat CO<sub>2</sub>. Une autre analyse comparative pour les catalyseurs incorporant des groupements électroattracteurs donne lieu à des données qui se situent sur une droite de corrélation appelée « *Iron-Law* » (**Figure 1-6 b**). Cette loi indique que les gains sous forme de surtension plus faibles sont obtenus au prix d'une réduction de fréquences de renouvellement (et vice versa). Le catalyseur **3** a été représenté dans la DMF en présence de 5 M H<sub>2</sub>O qui sont des conditions différentes de celles des catalyseurs **1**, **2**, **4** et **5** (DMF en présence de 3 M phénol).



**Schéma 1-5** : Structure des porphyrines contenant des groupements électroattracteurs.

Les tracés de *Tafel* catalytiques des catalyseurs qui se chevauchent, bien qu'ils fournissent des informations utiles pour des conditions de fonctionnement optimales, deviennent souvent difficiles à lire lorsque nous les comparons avec encore plus de catalyseurs. Une analyse systématique simple est illustrée dans la **figure 1-6 a** en traçant le  $\log TOF_{max}$  en fonction de la surtension liée au couple redox catalytique ( $\eta = E_{CO_2/CO}^0 - E_{cat}^0$ ). Ces données sont simplement l'intersection entre les deux asymptotes du tracé de *Tafel* comme indiquée sur la **figure 1-6 a** et contiennent des indices pertinents de performance pour la réaction catalytique. La **figure 1-6 b** montre clairement que tandis que l'effet des groupements électroattracteurs diminue la surtension de la réaction catalytique, il réduit également la

cinétique de la réaction ; un effet contradictoire dans la recherche d'une faible surtension avec une cinétique de réaction rapide. Comme observé, de légères diminutions de la surtension provoquent de fortes baisses au niveau du  $\log TOF_{max}$ , rendant ainsi cette stratégie particulière de réduction du  $CO_2$  une voie non valable.<sup>[56]</sup>



**Figure 1-6 :** (a) Tracé de *Tafel* plot de porphyrines de Fer modifiées avec des groupements de fluor ou d'ester. (b) Corrélation du  $TOF_{max}$  avec la surtension montrant les effets des différents substituants dans la DMF en présence de 3 M PhOH (cercle) ou 5 M  $H_2O$  (carré).

D'autre part, la mise en place d'un groupement donneur d'électrons (catalyseur **6**, **Schéma 1-5**) augmente la basicité de Lewis du site actif capable de transférer efficacement des électrons au substrat du  $CO_2$ . Cela a abouti à des potentiels catalytiques plus négatifs ce qui implique que les substituants qui modifient la structure électronique du catalyseur favorisent un paramètre mais en défavorisent un autre.

En outre, le positionnement des substituants doit être envisagé, car l'ajout de groupements ester dans les positions *mé*ta ou *ortho* des *mé*so-aryles dans les catalyseurs **6** et **7** respectivement peut facilement déplacer la surtension, sans différences significatives sur l'activité catalytique.<sup>[63]</sup>

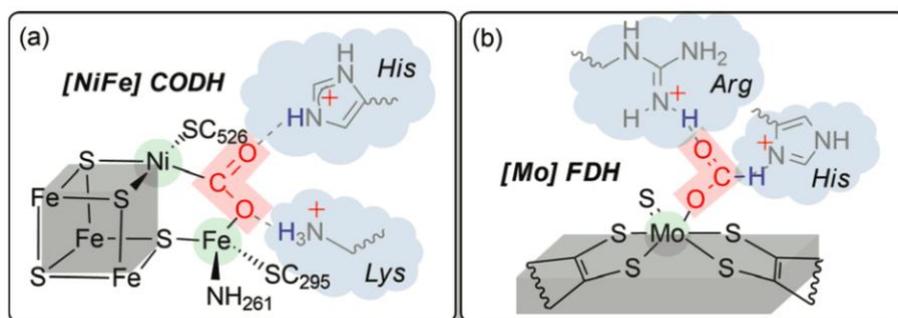
Un plus grand défi dans la conception de catalyseurs moléculaires est de réussir à élaborer un nouveau catalyseur qui permettrait d'abaisser le potentiel excessif de la réaction catalytique tout en maintenant une  $TOF$  élevée.

## 1.4 Activation et transformation du CO<sub>2</sub> : Inspiration de la nature

Une façon de relever le défi de la conception de catalyseurs est de s'inspirer des systèmes naturels qui ont évolué sur des millions d'années pour effectuer des réactions redox efficaces à des faibles coûts énergétiques. Dans la nature, il existe différentes voies connues pour fixer le dioxyde de carbone en tant que matière organique pour la biomasse.<sup>[8]</sup>

Nous savons que les plantes, les algues et la plupart des bactéries autotrophes utilisent des ressources renouvelables telles que l'énergie solaire et l'eau pour capturer et stocker le CO<sub>2</sub> sous forme d'hydrates de carbone, fournissant ainsi l'énergie nécessaire à la biosphère. Ce processus biologique offre une stratégie intéressante en utilisant l'énergie solaire durable pour transformer le CO<sub>2</sub> en un vecteur énergétique, fermant ainsi le cycle du carbone et diminuerait le taux de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.<sup>[64]</sup>

Bien que les réductions directes thermodynamiquement favorables du CO<sub>2</sub> en méthanol et méthane soient des réactions très importantes, elles ne sont pas observées dans les systèmes naturels, qui utilisent à la place des étapes de réduction discrètes à deux électrons. Par exemple, la voie Wood-Ljungdahl pour la croissance autotrophe et la synthèse d'acétate implique des étapes initiales de réduction à deux électrons : la réduction catalysée par la CO déshydrogénase (CODH) du CO<sub>2</sub> en CO<sup>[8,65]</sup> et la réduction catalysée par le formiate déshydrogénase (Mo-FDH)<sup>[8,66]</sup> de CO<sub>2</sub> en formiate. Des étapes similaires discrètes à deux électrons sont impliquées dans les réactions de réduction à huit électrons observés pour les archées méthanogènes catalysant la réduction du CO<sub>2</sub> en méthane et pour les bactéries acétogènes catalysant la réduction du CO<sub>2</sub> en acide acétique.



**Figure 1-7 :** Adduit intermédiaire de CO<sub>2</sub> dans (a) Ni,Fe-CODH et (b) Mo-FDH montrant certaines stratégies communes pour la conception de catalyseurs bio-inspirés.<sup>[67]</sup>

L'apprentissage fondamental de la réduction biologique à deux électrons du CO<sub>2</sub> en CO et formiate serait particulièrement intéressant pour la conception de catalyseurs synthétiques de réduction du CO<sub>2</sub>. Les sites actifs de ces enzymes<sup>[8,65,66,68-70]</sup> sont présentés dans la **figure 1-7**. Premièrement, ils sont constitués de structures de ligands riches en soufre qui peuvent stocker et fournir des électrons (groupe Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, et cofacteurs de type ptérine). Deuxièmement, ils utilisent un environnement activant le substrat soit par une paire de Lewis acide-base bifonctionnelle, soit par une seconde sphère de coordination constituée par les résidus d'acides aminés à proximité du site actif. Troisièmement, ils favorisent une bonne coordination du CO<sub>2</sub> aux sites actifs prédéfinis avec des changements minimaux de la topologie, ce qui se traduit par des faibles énergies de réorganisation (et par conséquent des faibles surtensions). Enfin, ils tirent avantage de la flexibilité de leur environnement aqueux pour favoriser les étapes de transferts d'électrons couplés aux protons, ce qui diminue de manière significative l'exigence thermodynamique des réactions de réduction.

La plupart des approches bio-inspirées prennent en considération ces caractéristiques en mettant en œuvre l'effet de la seconde sphère de coordination des catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Des stratégies reposant sur un tel effet ont initialement été largement mises en œuvre dans divers catalyseurs synthétiques pour la réduction du dioxygène et des protons, imitant les caractéristiques observées dans les systèmes naturels. Récemment, cela a été appliqué au développement de catalyseurs de réduction du CO<sub>2</sub><sup>[47-49,71]</sup> et des approches spécifiques peuvent être généralement classées comme suit : établir des sources locales de protons, des relais de liaison hydrogène, utiliser des groupements cationiques et des structures bimétalliques.

## **1.5 Catalyse hétérogène par immobilisation de catalyseurs moléculaires**

### **1.5.1 Modification des électrodes par adsorption**

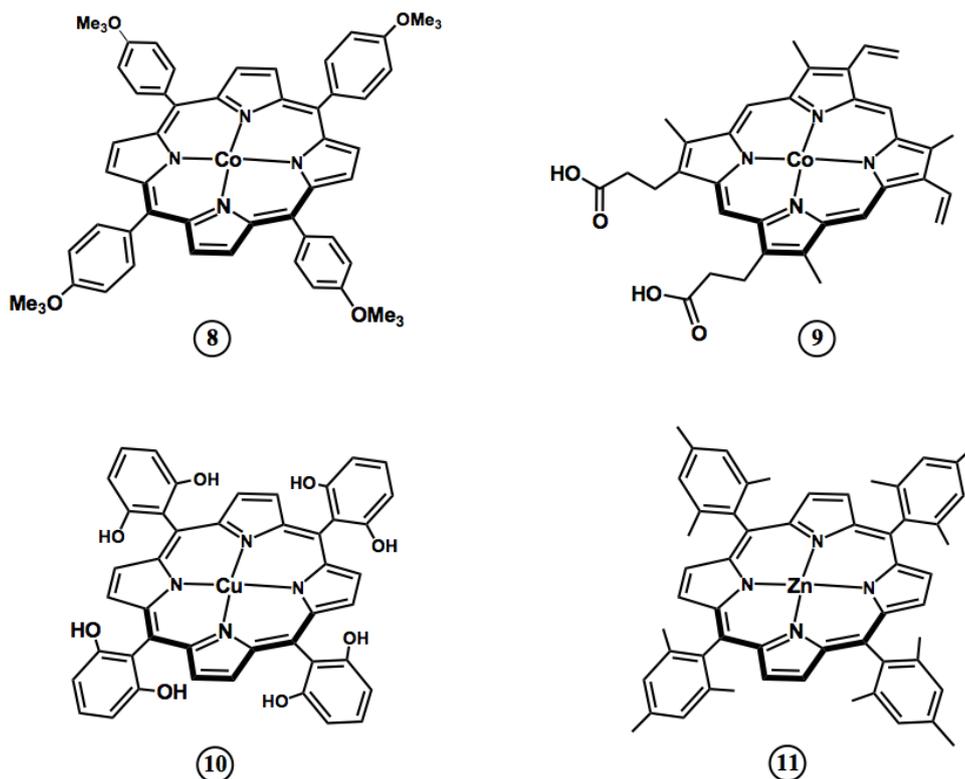
Au cours des dernières années, de nombreuses études sur les électrocatalyseurs pour la réduction hétérogène du CO<sub>2</sub> ont été décrites dans la littérature en raison de l'avantage de la recyclabilité, la stabilité et le caractère robuste des catalyseurs hétérogènes.

Dans la réduction hétérogène du CO<sub>2</sub>, l'électrocatalyseur est l'électrode elle-même. L'immobilisation de catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO<sub>2</sub> sur la cathode ou de catalyseurs pour l'oxydation de l'eau sur l'anode est actuellement étudiée pour développer des cathodes et des anodes chimiquement modifiées.

Contrairement à la catalyse hétérogène réalisée à la surface des matériaux catalytiquement actifs tels que les oxydes ou alliages métalliques, cette approche hétérogène utilise des surfaces conductrices mais catalytiquement inactives pour immobiliser des catalyseurs moléculaires catalytiquement actifs. Les électrodes à base de carbone, comme les électrodes de carbone vitreux (GC), les fibres du carbone activé (ACF), les électrodes de diffusion de gaz (EDG), les feuilles de carbone, les électrodes en graphite pyrolytique (PG) et les électrodes en toile de carbone conviennent particulièrement comme cathode pour l'immobilisation de catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO<sub>2</sub> en raison de leur surtension élevée pour la production concurrente d'hydrogène et de leur stabilité en conditions réductrices.

Le groupe de Sakata a décrit en 1999 la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> sur des EDG soutenues par des tétraphénylporphyrines de Co, Fe, Ni, Zn et Cu.<sup>[72]</sup> Sous une pression de CO<sub>2</sub> de 20 atm, tous ces catalyseurs ont produit un mélange de CO, H<sub>2</sub> et HCOOH, mais seuls les tétraphénylporphyrines de Co et de Fe ont pu atteindre un rendement faradique de plus de 80% pour la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en CO. Il a été rapporté plus tard que la combinaison du EDG et des feuilles de carbone activées pour immobiliser la 5,10,15,20-tétra(4-méthoxyphényl)-porphyrine de cobalt (**Catalyseur 8**, **Schéma 1-6**) peut augmenter significativement la concentration du catalyseur sur l'électrode pour atteindre une densité de courant aussi élevée que 50-70 mA cm<sup>-2</sup> pour la production sélective de plus de 85% de CO à la pression atmosphérique du CO<sub>2</sub>.

En utilisant des électrodes en graphite pyrolytique (PG) pour fixer les catalyseurs protoporphyrine de cobalt (**Catalyseur 9**, **Schéma 1-6**), le groupe de Koper a décrit la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> en CO en milieu aqueux acide (pH 1-3) avec des densités de courant de 0,08 et 0,16 mA cm<sup>-2</sup> pendant une heure, correspondant à des *TOF* d'environ 0,2 et 0,8 s<sup>-1</sup>.<sup>[73]</sup> Dans ces conditions acides, une petite quantité de méthane et des traces de HCOOH et de méthanol ont été détectées.

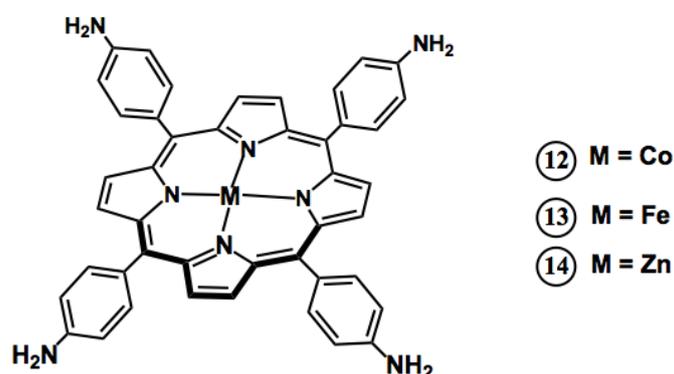


**Schéma 1-6** : Structure des métalloporphyrines **8**, **9**, **10** et **11** utilisées dans la préparation de cathodes modifiées pour la réduction électrocatalytique hétérogène du CO<sub>2</sub>.

Plus tard, les groupes de Brudvig et Wang ont utilisé le catalyseur 5,10,15,20-tétra(2,6-dihydroxyphényl)-porphyrine de cuivre (**Catalyseur 10**, **Schéma 1-6**) sur du papier en fibre de carbone recouvert de nanoparticules de carbone.<sup>[74]</sup> A -0,976 V vs. NHE, en plus du CO, le catalyseur a pu conduire à des densités de courant partielles de 13,2 et 8,4 mA cm<sup>-2</sup>, correspondantes à des *TOF* de 3,4 et 1,8 site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour la production de méthane et d'éthylène avec un rendement faradique de 44% pour ces deux produits. En utilisant la même technique pour immobiliser le catalyseur 5,10,15,20-tétra-mesitylporphyrine de zinc (**Catalyseur 11**, **Schéma 1-6**), les mêmes groupes ont montré que la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> provenait de la réactivité électrochimique non innocente du ligand porphyrinique.<sup>[75]</sup> En effet, malgré le zinc soit redox inactif, le CO a été produit avec un rendement faradique de 95% à -1,7 V vs. SHE et une *TOF* plus élevée que 14 site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Ceci nous permet de supposer que le macrocycle porphyrinique peut participer à cette réaction de réduction.

### 1.5.2 Modification des électrodes par électropolymérisation

En introduisant les groupements amine à la périphérie du macrocycle de la porphyrine, le catalyseur correspondant peut être facilement immobilisé sur une électrode par électropolymérisation. Les catalyseurs 5,10,15,20-tétra(4-aminophényl)porphyrines de Cobalt, Fer et Zinc (**Catalyseurs 12, 13 et 14, Schéma 1-7**) ont été utilisés par le groupe d'Issacs dans des cycles potentiodynamiques pour faire croître des films polymères sur une électrode ITO.<sup>[76,77]</sup> Les propriétés électrocatalytiques pour la réduction du CO<sub>2</sub> de ces trois catalyseurs ont été évaluées dans un liquide ionique BMImBF<sub>4</sub> (1-butyl-3-méthyl-imidazolium tétrafluoroborate) comme électrolyte pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub>. Tous les catalyseurs ont produit du CO à des faibles surtensions, -0,8 V vs. Ag/AgCl. Alors que les porphyrines de cobalt et de Fer électropolymérisées ont présenté un rendement faradique de 67% et 78%, respectivement, le catalyseur correspondant à base de Zinc n'a montré qu'un rendement faradique de 15%.

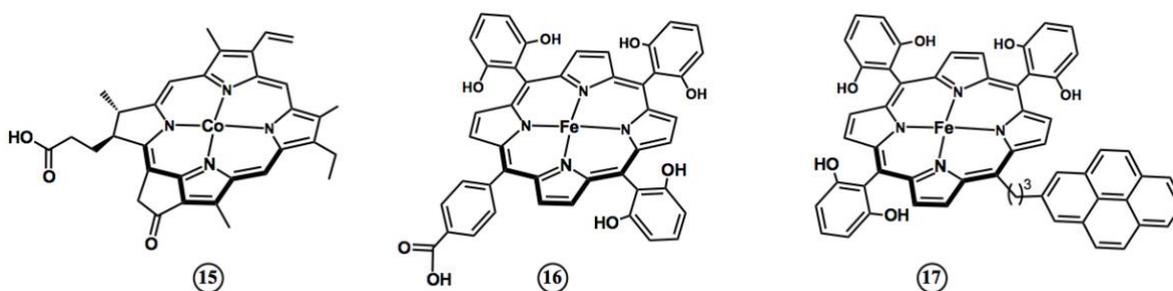


**Schéma 1-7** : Structure des métalloporphyrines **12, 13** et **14** utilisées dans la préparation de cathodes modifiées pour la réduction électrocatalytique hétérogène du CO<sub>2</sub>.

### 1.5.3 Modification de l'électrode à l'aide de nanotubes de carbone multi-parois et d'une membrane Nafion

Une combinaison de nanotubes de carbone multi-parois (Multi-Walled Carbon NanoTube « MWCNT ») et de Nafion est récemment apparue comme une autre technique pour la préparation rapide d'électrodes modifiées avec des catalyseurs moléculaires de grande surface.<sup>[78-81]</sup> Fukuzumi et ses collègues ont préparé une électrode en carbone vitreux modifiée

en coulant goutte à goutte une solution d'acétonitrile contenant une chlorure de cobalt (**Catalyseur 15, Schéma 1-8**), des MWCNT et du Nafion.<sup>[78]</sup> Du CO et du H<sub>2</sub> ont été produits en utilisant cette électrode modifiée dans une solution tampon aqueuse (pH = 4,6) à -1,1 V vs. NHE avec des rendements faradiques de 89% et 11%, respectivement. La catalyse atteint un *TON* maximum de 1100 et une *TOF* de 2,3 site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Une porphyrine de Fer portant six groupements OH en position *ortho* et *ortho'* des cycles phényles dans les positions *méso* 5,10 et 15 et un pyrène dans la position *méso* 20 de la porphyrine (**Catalyseur 17, Schéma 1-8**) a également été immobilisée sur des nanotubes de carbone via des interactions non covalentes et ensuite déposée sur l'électrode de carbone vitreux.<sup>[82]</sup> Le matériau de carbone obtenu avait une concentration de surface de catalyseur actif de  $2,4 \times 10^{-8}$  mol cm<sup>-2</sup> et a montré une réduction sélective et rapide du CO<sub>2</sub> en CO dans l'eau (pH 7,3) à -1,03 V vs. NHE. La catalyse a pu être maintenue pendant plus de 3 heures avec un rendement faradique total de 97% et une sélectivité de 96% pour la production du CO avec un *TON* = 480 et une *TOF* = 0,4 site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Dans deux études différentes menées par les groupes de Robert<sup>[80]</sup> et Han,<sup>[81]</sup> l'attachement covalent des catalyseurs porphyrine de Fer et Cobalt (**Catalyseurs 16 et 9** respectivement) avec les MWCNTs a été étudié pour améliorer significativement la stabilité à long terme des catalyseurs tout en maintenant une bonne sélectivité pour la production du CO à des faibles surtensions. La catalyse moléculaire a donc ouvert de nouvelles voies dans ce domaine.



**Schéma 1-8 :** Structure des métalporphyrines **15**, **16** et **17** utilisées dans la préparation de cathodes modifiées pour la réduction électrocatalytique hétérogène du CO<sub>2</sub>.

## 1.6 Effet de la seconde sphère de coordination sur la catalyse

Le défi de sortir du dilemme de la corrélation linéaire entre la cinétique de la réaction et la surtension apporté par les limitations intrinsèques des effets électroattracteurs à travers les liaisons chimiques, a conduit les chimistes à concevoir des systèmes plus élaborés allant au-

delà de la première sphère de coordination des catalyseurs. Une telle inspiration provient d'une activation similaire du substrat trouvée dans les enzymes, en particulier les enzymes CODH présentées dans la première partie du chapitre, où les résidus d'acides aminés situés à proximité des sites actifs métalliques orientent le modèle structure-réactivité vers le substrat CO<sub>2</sub>. Les liaisons hydrogènes aident aussi à diminuer l'énergie de réorganisation et la surtension.<sup>[65]</sup> Ces modèles chimiques ont été déployés dans la seconde sphère de coordination des catalyseurs moléculaires agissant comme des acteurs à travers l'espace, dans la stabilisation de l'adduit [Fe-CO<sub>2</sub>]. Ces effets sont généralement classés comme sources locales de protons, relais de liaisons hydrogène et interactions électrostatiques et peuvent également inclure des effets électroniques supplémentaires à travers les liaisons chimiques.

La manipulation de la seconde sphère de coordination du site actif est donc une approche prometteuse pour améliorer la cinétique des réactions et la sélectivité des électrocatalyseurs.

### 1.6.1 Source locale de proton

Les travaux fondateurs de Bhugun et Savéant ont rapporté l'importance des acides de Brønsted<sup>[40,41]</sup> dans la modulation de l'activité de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> des porphyrines de Fer. Cela a conduit à l'un des premiers exemples performants pour la réduction du CO<sub>2</sub> qui est une porphyrine de Fer incorporant des groupements phénol (catalyseur **18**, **Schéma 1-9**).<sup>[53]</sup> L'idée était de fixer des groupements hydroxyles en position *ortho* et *ortho'* sur les phényles (soit huit groupements hydroxyles en tout) afin de favoriser les étapes impliquant un transfert de proton. Ce dernier a été identifié comme un candidat prometteur pour la réduction du CO<sub>2</sub> car ces fonctionnalités permettent une stabilisation importante de l'intermédiaire par des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène du CO<sub>2</sub>, ce qui rend la formation de l'adduit plus facile et, du fait de leur faible pKa, agissent également comme source locale de protons. Cela a abouti à une augmentation importante de l'intensité du courant catalytique donc une amélioration de l'activité catalytique ( $\log TOF_{max} = 5,97$ ) et une diminution du potentiel catalytique qui résulte à une diminution de la surtension ( $\eta = 0,64$  V) dans la DMF en présence de 2 M H<sub>2</sub>O. Cette valeur de surtension est plus faible par rapport à celle de la **FeTPP** dans les mêmes conditions ( $\eta = 0,74$  V et  $\log TOF_{max} = 2,75$ ) (**Figure 1-8**).<sup>[53]</sup> En présence d'un seul groupement hydroxyle en position *ortho* des phényles (catalyseur **19**), l'activité catalytique diminuait significativement ( $\log TOF_{max} = 2,1$  et  $\eta = 0,91$  V),<sup>[83]</sup> soulignant ainsi le rôle crucial d'une concentration locale élevée de protons.

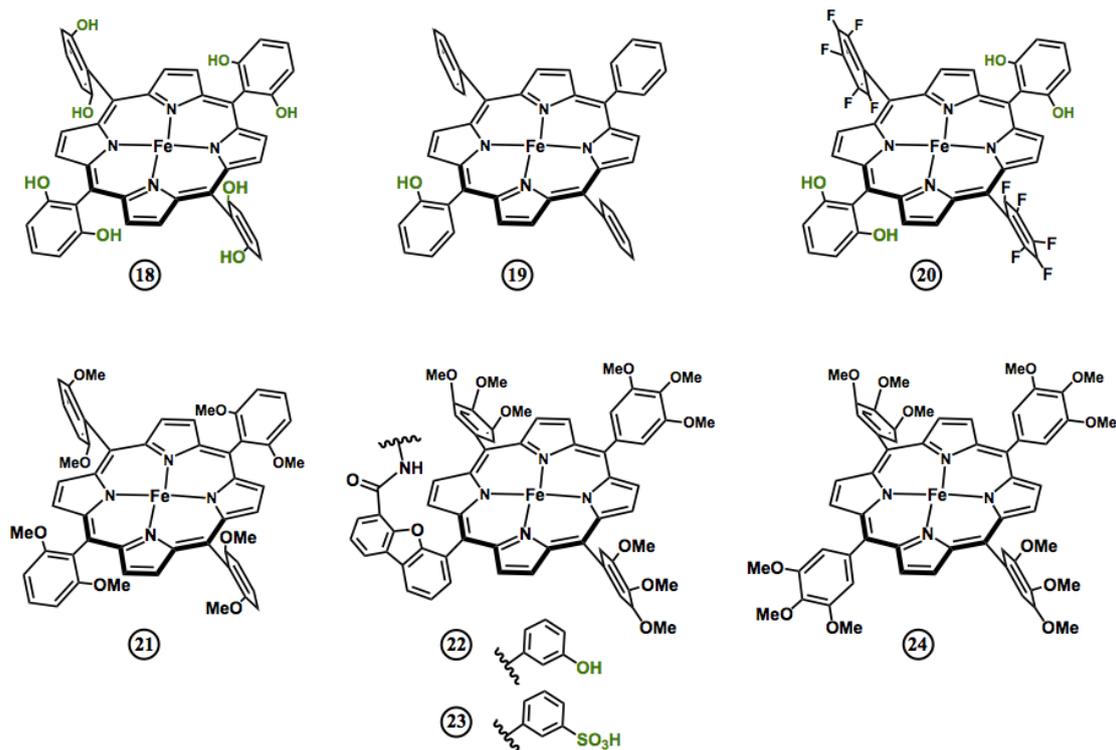


Schéma 1-9 : Structure des porphyrines de Fer ayant une source locale de protons.

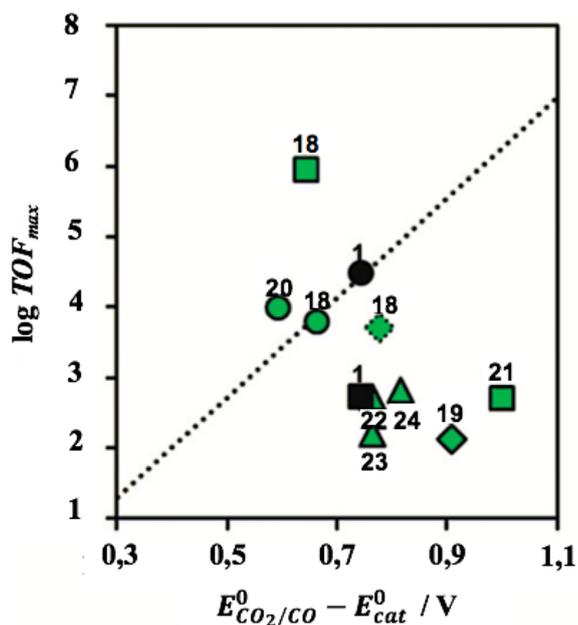


Figure 1-8 : Corrélation du  $TOF_{max}$  avec la surtension montrant les effets des groupements fonctionnels agissant comme une source locale de protons des porphyrines de Fer modifiées dans la DMF en présence de 3 M PhOH (cercle) ou 0,04 M PhOH (triangle) ou 2 M H<sub>2</sub>O (carré) ou 1 M H<sub>2</sub>O (losange), ACN avec 1 M H<sub>2</sub>O (losange pointillé).

Le choix de la source de protons exogène semble influencer de manière critique les activités de telles fonctions. En utilisant 3 M PhOH (désigné par un cercle sur la **figure 1-8**) au lieu de H<sub>2</sub>O comme source de protons dans la DMF, le même catalyseur **18** ne montre pas d'améliorations significatives ( $\log TOF_{max} = 3,8$ ,  $\eta = 0,66$  V) par rapport au catalyseur non fonctionnalisé **FeTPP** ( $\log TOF_{max} = 4,5$ ,  $\eta = 0,74$  V), indiquant que ces groupements phénol pendants entrent en compétition avec la source de protons exogène pour activer l'intermédiaire métal-carboxylate.<sup>[54]</sup> Cependant, l'utilisation d'une source de protons avec un pKa beaucoup plus élevé, telle que l'eau, permet au catalyseur **18** d'avoir un environnement acide plus confiné qui améliore la rupture couplée aux transferts de protons de la liaison C-O.

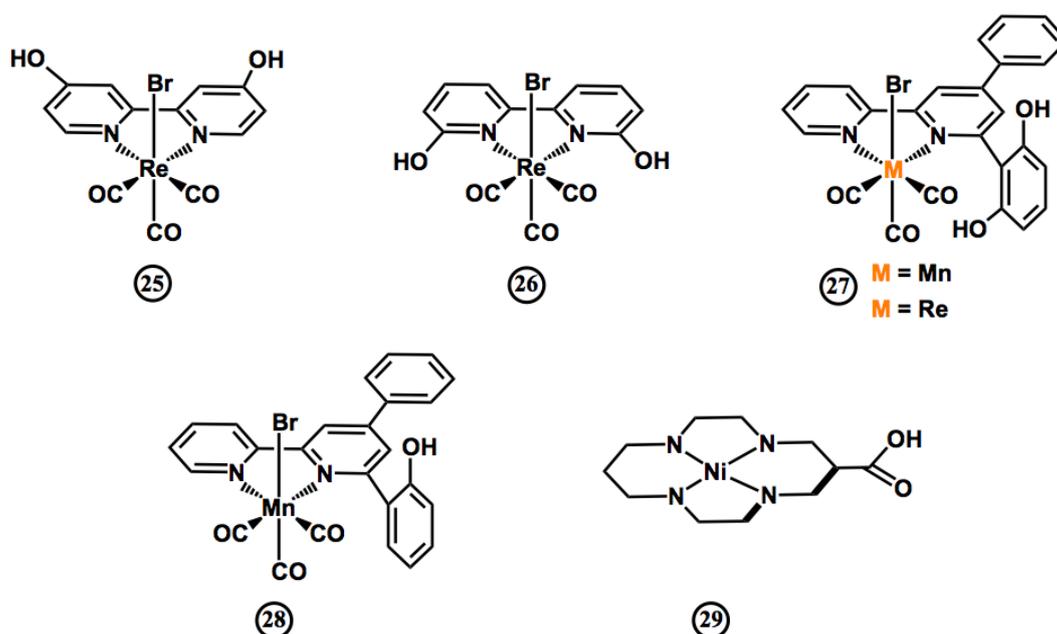
Une autre porphyrine qui contient des groupements phénoliques sur deux des quatre phényles de la porphyrine, et les deux autres groupements phényles sont pentafluorés a été étudiée (catalyseur **20**, **Schéma 1-9**). L'idée était d'introduire des groupements électroattracteurs qui est une idée déjà développée dans la littérature avec les porphyrines du type hangman aussi,<sup>[84]</sup> pour la réduction du dioxygène et a montré un décalage vers des potentiels moins négatifs. L'introduction des fluor permet de réduire la densité électronique sur le Fer et donc de rendre moins négatif le potentiel standard du couple Fe<sup>I/0</sup> avec +70 mV que le catalyseur **18**.<sup>[54,85]</sup> La combinaison à la fois des effets électroniques inductifs des atomes de fluor et de la source locale de protons dans le catalyseur **20** a donc entraîné une diminution de la surtension ( $\eta = 0,59$  V) mais malheureusement l'effet électronique néfaste des groupements fluor prévaut à nouveau, entraînant une diminution de la valeur du  $\log TOF_{max} = 4,0$  du catalyseur.

Une comparaison a été effectuée avec la porphyrine portant des groupements méthoxy au lieu des groupements hydroxyle, **Fe(OMe)<sub>8</sub>TPP** (catalyseur **21**, **Schéma 1-9**). L'intensité du courant catalytique en présence de CO<sub>2</sub>, dans les mêmes conditions, est nettement plus faible pour **Fe(OMe)<sub>8</sub>TPP** par rapport à celles des catalyseurs **18** et **FeTPP**. Aussi, le potentiel où la réaction catalytique s'effectue est beaucoup plus négatif, ceci est probablement dû à l'effet mésomère donneur important des groupements méthoxy qui déstabilisent le Fe<sup>0</sup>. Cela a conduit donc à une diminution de la valeur  $\log TOF_{max} = 2,7$  et une augmentation de la surtension  $\eta = 1,00$  V.<sup>[86]</sup> Ces résultats soulignent clairement le rôle spécifique de la source locale de protons joué par les phénols pendants à proximité du centre métallique.<sup>[54]</sup> Par conséquent parmi ces trois, le catalyseur **18** est le meilleur présentant une intensité du courant catalytique plus élevée et un potentiel moins négatif (surtension plus faible) que la **FeTPP** et la **Fe(OMe)<sub>8</sub>TPP**. Cela

met en évidence le rôle crucial des fortes concentrations locales de protons phénoliques dans un mécanisme de type « push-pull » (électron-proton) vers les intermédiaires métal-carboxylates.<sup>[52]</sup>

Le groupe de Nocera a étendu l'étude de l'effet de la source locale de protons en incorporant des groupements phénoliques et sulfoniques pendants dans une porphyrine de Fer,<sup>[87]</sup> comme le montrent les catalyseurs **22** et **23**, respectivement (**Schéma 1-9**). Une activité catalytique inférieure a été montrée pour leur catalyseur **22** même si le phénol distant induisait une stabilisation initiale de -5,0 kcal/mol de l'adduit de CO<sub>2</sub>. L'échange des groupements hydroxyle pendants dans cette porphyrine en acide sulfonique a entraîné une activité encore plus faible. Ceci est dû au fait qu'une fois ce groupement est déprotoné, il ne peut pas être reprotoné par la source de protons PhOH exogène plus faible (pKa de l'acide sulfonique = 3 < pKa de PhOH = 18 dans la DMF<sup>[88]</sup>). Cet effet se traduit par une répulsion électrostatique où le groupement sulfonique chargé négativement n'est plus dirigé vers le substrat du CO<sub>2</sub> lié.<sup>[87]</sup> Cette étude souligne l'importance des sources de protons exogène dans la régénération de la fonction prévue de ces sources de protons locales. Le catalyseur de référence **24** dépourvu du groupement suspendu a montré des activités similaires à celles des porphyrines de Fer modifiées par ces groupements, indiquant que les espaceurs de type dibenzofurane dans les catalyseurs **22** et **23** ne sont pas optimisées pour favoriser une bonne interaction avec le CO<sub>2</sub>.

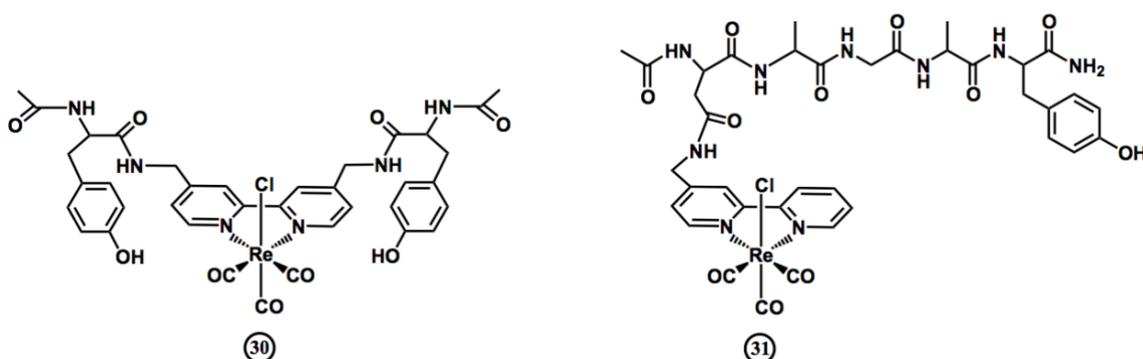
Les sources locales de protons ont également été étudiées dans les complexes triscarbonyl bipyridyle à base de Re- et de Mn et dans les cyclames de Ni, comme le montre le **Schéma 1-10**. La comparaison de l'activité catalytique de ces catalyseurs en utilisant la méthode *FOWA* pour estimer les valeurs de constantes de vitesse catalytique n'est pas possible à cause du comportement des vagues catalytiques non idéal qui indique que le mécanisme simplifié EC ne peut pas s'appliquer.<sup>[89-91]</sup> En outre, la difficulté de déterminer les valeurs de  $E_{cat}^0$  entraîne des calculs erronés de la *TOF*. Néanmoins, il convient de mentionner certains efforts notables réalisés pour inspirer de futures recherches.



**Schéma 1-10** : Structure des complexes triscarbonyl bipyridines à base de Re et de Mn et des cyclames de Ni incorporant des sources locales de protons.<sup>[89,90,92–94]</sup>

Le groupe de Manbeck et Fujita a d'abord étudié les effets de la position des groupements phénoliques sur la plateforme de la bipyridine dans le catalyseur à base de Re bipyridine en incorporant des groupements OH aux positions 4,4' et 6,6' de la bipyridine (catalyseurs **25** et **26** respectivement).<sup>[89]</sup> Bien que les deux complexes présentent des propriétés électrochimiques presque identiques, seule la substitution 4,4' était active pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Les auteurs ont découvert que dans le cas du dérivé 4,4', une déprotonation électrolytique réductrice du ligand se réalise lors des étapes de la réduction, ce qui a été proposé pour désaromatiser le ligand 4,4'-dihydroxy-2-2'-bipyridine doublement réduit lié au métal. Il faut noter que le complexe Re chimiquement modifié s'est révélé être un catalyseur compétent, contrairement à son analogue 6,6' qui était instable lors du premier cycle de réduction du CO<sub>2</sub> en CO. Le groupe de Nervi a décrit un catalyseur de Mn **27** (**Schéma 1-10**) possédant un ligand 4-phényl-6-(1,3-dihydroxybenzène-2-yl)-2,2'-bipyridine ayant un rendement faradique de 70% pour le CO et un  $\log TOF_{max} = 0,15$  à  $\eta = 0,87$  pendant une électrolyse à potentiel contrôlé dans l'acétonitrile anhydre.<sup>[93]</sup> Un courant catalytique significatif a été observé en présence du substrat CO<sub>2</sub> et en absence de toute source externe de protons, montrant l'une des premières preuves décrites pour une catalyse intramoléculaire assistée par des protons à partir de la proximité spatiale des protons phénoliques pendants au site actif. Un analogue de rhénium avec le même ligand a

montré une diminution de l'activité électrocatalytique suggérant que de tels effets de source locale de protons sont plus prononcés pour l'analogue de Mn.<sup>[95]</sup> Bocarsly a décrit des fonctions phénoliques similaires dans un catalyseur de Mn avec le ligand 6-(2-hydroxyphénol)-2,2'-bipyridine **28**, montrant une amélioration de l'activité catalytique ( $\log TOF_{max} \sim 2,27$  à  $\eta = 0,44$ ) en le comparant au catalyseur Mn non fonctionnalisé à une surtension similaire et en absence de toute source de protons exogène.<sup>[90]</sup> Des expériences avec des groupements méthoxy ont montré une activité catalytique non significative, soulignant à nouveau l'amélioration spécifiquement apportée par les protons phénoliques locaux lors des étapes de protonation intramoléculaire. Des acides carboxyliques ont également été disposés de manière dissymétrique par le groupe de Cowan dans un catalyseur de Ni cyclam **29** (adsorbé sur une électrode d'amalgame Hg-Au)<sup>[94]</sup> qui a montré une meilleure activité électrocatalytique dans l'eau ( $\log TOF_{max} = 3,53$  à  $\eta \sim 0,85$ ) par rapport au catalyseur non fonctionnalisé. L'activité améliorée a été attribuée à sa stabilité et à sa sélectivité pour la réduction du CO<sub>2</sub> en CO même à un pH = 2, surmontant la réduction compétitive des protons.



**Schéma 1-11** : Incorporation de liaisons peptidiques contenant des résidus de tyrosine dans un catalyseur triscarbonyle bipyridine à base de Re.<sup>[96]</sup>

Une approche bio-inspirée a même été employée dans les catalyseurs à base de Re par le groupe de Kubiak en incorporant des liaisons peptidiques de longueurs variables contenant des résidus de tyrosine comme le montre le schéma 1-11.<sup>[96]</sup> La simulation de dynamique moléculaire, les expériences de RMN 2D et les expériences spectroélectrochimiques IR ont montré une configuration stable où le bras du catalyseur adopte une configuration qui place la fraction phénolique près du ligand bipyridine, permettant des interactions entre le groupement donneur de proton pendant et le substrat lié au métal. Le catalyseur **30** a montré une activité

catalytique pour la réduction du CO<sub>2</sub> mais le catalyseur **31** a précipité sur l'électrode dans des conditions électrocatalytiques. Cette approche de liaison peptidique est néanmoins intéressante car le catalyseur inorganique Re peut être inséré à n'importe quel point souhaité de la liaison pendant la synthèse peptidique, ce qui permet plus de voies d'exploration et d'optimisation.

### 1.6.2 Relais de liaison Hydrogène

Une autre approche exploitant l'effet de la seconde sphère de coordination ne place pas nécessairement des sources locales de protons à la périphérie du catalyseur, mais place des groupements fonctionnels capables d'établir des liaisons hydrogène (**Schéma 1-12**) soit avec l'adduit de métal-carboxylate, soit avec les sources de protons externes afin de stabiliser de manière synergique les intermédiaires réactionnels lors de la réduction du CO<sub>2</sub>.

Placer une fonction amine simple en position *ortho* du groupement *méso*-aryle dans le catalyseur **32** a légèrement amélioré l'activité catalytique ( $\log TOF_{max} = 4,02$ ) mais avec une surtension légèrement plus élevée ( $\eta = 0,76$  V) par rapport au catalyseur **FeTPP** non fonctionnalisé dans les mêmes conditions ( $\log TOF_{max} = 3,01$  à  $\eta = 0,74$  V).<sup>[97]</sup> Cependant, placer cette fonction aminée en position *mé*ta (catalyseur **33**) a augmenté la surtension ( $\eta = 0,82$  V) mais a entraîné une baisse de l'activité catalytique ( $\log TOF_{max} = 3,40$ ). Ceci indique qu'une simple modification du positionnement du même groupement fonctionnel peut affecter les propriétés électrocatalytiques du système. Il semble que la position *ortho* du groupement amino soit optimale pour la stabilisation de l'intermédiaire métal-carboxylate, ayant une distance calculée par DFT de 1,97 Å pour (N)H...O(C).

Une porphyrine de Fer ayant un groupement guanidinium pendu (catalyseur **34**) comme relais de liaison H a été étudiée par le groupe de Nocera et a montré une stabilisation thermodynamiquement favorisée de - 2,61 kcal.mol<sup>-1</sup> de l'adduit de CO<sub>2</sub>.<sup>[87]</sup> Cependant, l'activité catalytique a été encore plus faible ( $\log TOF_{max} = 2,47$  à  $\eta = 0,77$  V) que celui de la fonction amine simple, ceci peut s'expliquer par l'espaceur dibenzofurane non optimisé empêchant le groupement guanidinium d'être à une distance appropriée par rapport à l'intermédiaire métal-carboxylate.

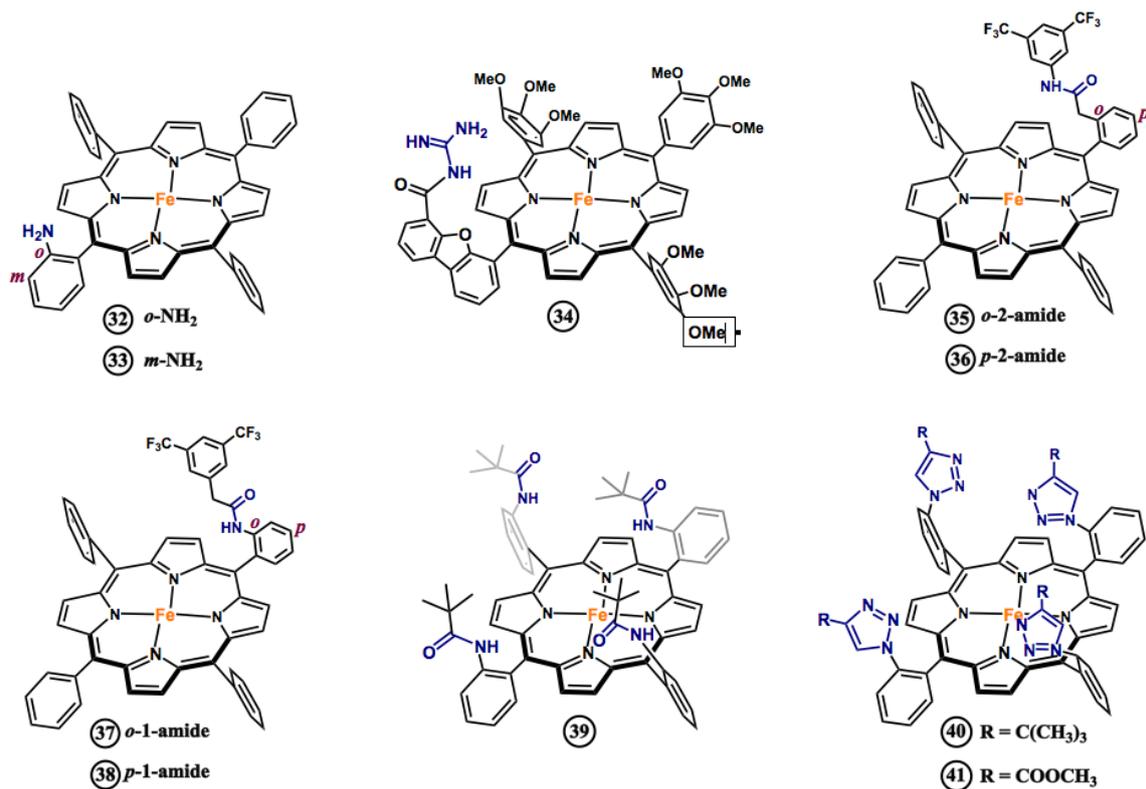


Schéma 1-12 : Structure des porphyrines présentant des liaisons H.

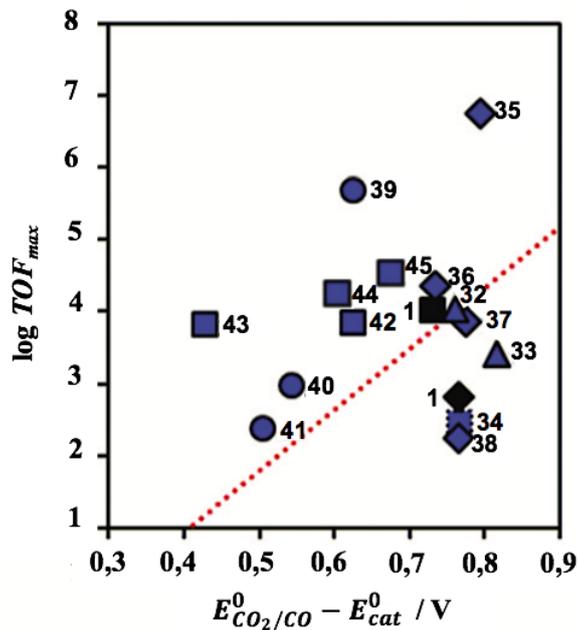
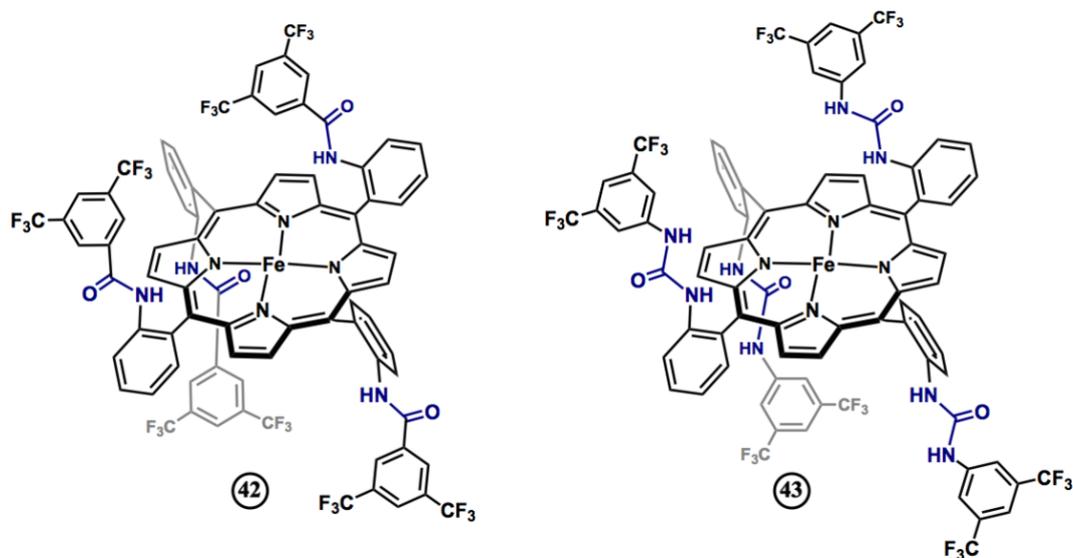


Figure 1-9 : Corrélation du  $TOF_{max}$  avec la surtension montrant les effets des groupements fonctionnels agissant comme un relais de liaison hydrogène des porphyrines de Fer modifiées dans la DMF en présence de 1 M PhOH (triangle) ou 0,1 M PhOH (losange) ou 0,04 M PhOH (carré pointillé) ou 5 M H<sub>2</sub>O (carré) et ACN en présence de 3 M PhOH (cercle).

Le groupe de Chang a étudié l'importance de la position des groupements amides en tant que donneurs de liaisons hydrogène dans les porphyrines de Fer (catalyseurs **35**, **36**, **37** et **38**).<sup>[98]</sup> Il a été démontré que les catalyseurs ayant un groupement amide en position *ortho* du *méso*-aryle de la porphyrine (catalyseurs **35** et **37** avec  $\log TOF_{max} = 4,35$  à  $6,74$ ) sont plus performants que leurs analogues correspondants ayant l'amide en position *para* (catalyseurs **36** et **38** avec  $\log TOF_{max} = 2,23$  à  $3,84$ ) à des surtensions similaires ( $\eta = 0,74$  à  $0,80$  V) (**Figure 1-9**). Un tel changement a été donc attribué à la position et à l'orientation des fragments N-H qui est plus optimale pour les interactions de type liaison hydrogène avec l'adduit de CO<sub>2</sub> dans la position *ortho* que dans la position *para*. L'introduction d'un espaceur flexible -CH<sub>2</sub>- sur le cycle phényle pour maintenir le fragment amido -NH dans le catalyseur **35** donne de meilleures activités catalytiques par rapport à un encrage directe sur la position *méso*-aryle dans le catalyseur **37**. Dans ce cas, la flexibilité de la fonction amide peut s'adapter pour établir une interaction plus forte avec le substrat CO<sub>2</sub> activé. Il s'avère que le positionnement et l'accessibilité du groupement amide N-H est également importante pour participer aux liaisons hydrogène, ceci est clairement mis en évidence en comparant l'activité des catalyseurs **37** avec **36**. Même si le groupement amide dans le catalyseur **37** est en position *ortho* du cycle phényle, ses performances s'avèrent inférieures à celles du catalyseur **36** qui a un fragment NH dans la position *para*. Le groupement volumineux flexible sur l'amide rigide en position *ortho* peut en fait empêcher toute mise en place de liaison hydrogène. Néanmoins, ces modifications ont amélioré la *TOF* par rapport au catalyseur non fonctionnalisé **FeTPP** dans les mêmes conditions électrochimiques (DMF avec 0,1 M de PhOH), mais avec seulement un faible effet sur la surtension.

Une diminution importante des surtensions a été obtenue lors de l'utilisation de quatre groupements amide à proximité du centre actif dans une configuration  $\alpha^4$  comme pour le catalyseur **39** (**Schéma 1-12**).<sup>[99]</sup> Ce catalyseur étudié par le groupe de Dey atteint un  $\log TOF_{max} = 5,71$  à  $\eta = 0,62$ V dans l'ACN avec 3M PhOH.<sup>[99]</sup> Ce résultat suggère qu'en plus de leur rôle de relais de liaison hydrogène, les groupements amide présentent également des effets inductifs cumulatifs, étant donné que le couple redox Fe<sup>I/0</sup> est déplacé anodiquement même en absence du CO<sub>2</sub>.

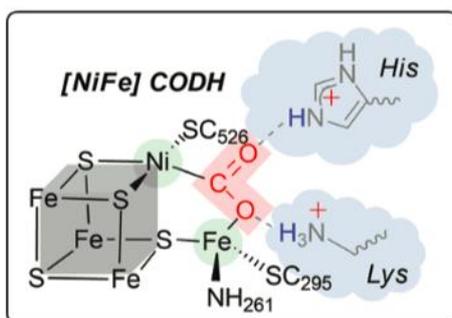


**Schéma 1-13** : Structures des catalyseurs **42** et **43**.<sup>[58]</sup>

Un atropoisomère ayant le même nombre d'amides proximaux mais en configuration  $\alpha\beta\alpha\beta$  a été synthétisé par notre groupe (catalyseur **42**, **Schéma 1-13**). La configuration  $\alpha\beta\alpha\beta$  a été envisagée pour fournir deux ensembles de stabilisation de la liaison hydrogène de manière trans vers l'intermédiaire M-CO<sub>2</sub>. L'étude électrochimique de ce catalyseur montre une surtension similaire à celle du catalyseur **39** mais le  $\log TOF_{max} = 3,85$  est beaucoup plus faible dans la DMF avec 5,5 M H<sub>2</sub>O (**Figure 1-9**).<sup>[58]</sup> Cela est peut-être dû au fait que les quatre bras amides peuvent être impliqués dans le réseau de liaisons hydrogène interagissant avec le [Fe-CO<sub>2</sub>] dans le catalyseur **39**, alors que dans le catalyseur **42** seuls deux bras amides de chaque côté du plan moléculaire peuvent participer à ce réseau. Cependant, les différences dans les conditions électrocatalytiques utilisées pour les deux catalyseurs (tert-butyle vs. phényle fluoré comme groupement, ACN vs. DMF comme solvant, et PhOH vs. H<sub>2</sub>O comme source de protons) demandent une analyse plus approfondie.

Poussant plus loin l'optimisation des relais de liaison hydrogène dans la seconde sphère de coordination, notre groupe a comparé la liaison hydrogène simple induite par les amides du catalyseur **42** avec les liaisons hydrogène multiples induites par les groupements urée du catalyseur **43**.<sup>[58]</sup> L'idée d'utiliser des groupements urée vient des études indépendantes où il a été démontré que l'urée participerait à capturer le CO<sub>2</sub> atmosphérique sous forme de clusters de carbonate maintenus ensemble par un réseau de liaison hydrogène multiples.<sup>[100]</sup> L'utilisation de groupements urée exogène a également montré une amélioration de la TOF des

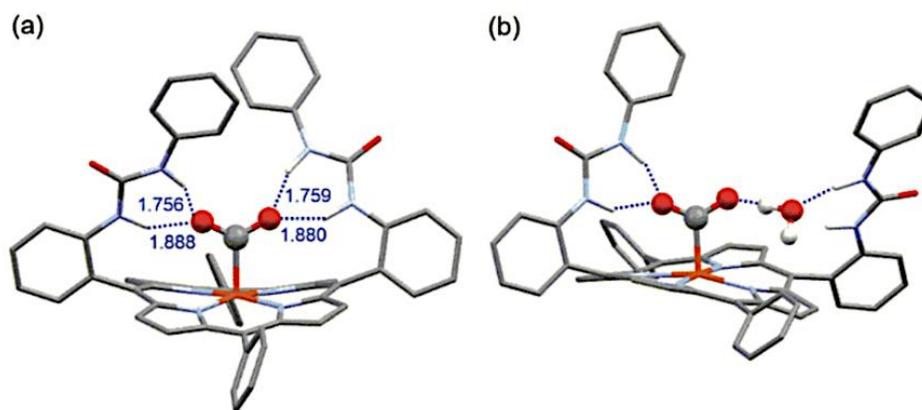
cyclames de nickel à la même surtension.<sup>[101]</sup> En effet, l'introduction de groupements urée dans la seconde sphère de coordination du catalyseur **43** a significativement diminué la surtension de la réaction catalytique atteignant  $\eta = 0,43$  V tout en maintenant une bonne valeur de  $\log TOF_{max}$  de 3,83 similaire aux  $TOF$  du catalyseur **42** et du catalyseur **FeTPP** non fonctionnalisé dans la DMF avec 5,5 M H<sub>2</sub>O. Cette amélioration significative de la catalyse a été attribuée à une meilleure coordination du CO<sub>2</sub> assistée par les bras de l'urée, comme en témoignent les courtes distances de liaison hydrogène (N)-H---O(C) de 1,76 - 1,88 Å par rapport à celles fournies par les groupements amides dans le catalyseur **42** (2,01 - 2,35 Å). Des schémas de liaison hydrogène similaires sont trouvés dans le site actif des enzymes CODH et sont supposés participer à l'activation du CO<sub>2</sub> (**Schéma 1-14**).



**Schéma 1-14** : Intermédiaire du CO<sub>2</sub> trouvé dans le site actif de la Ni,Fe-CODH.<sup>[67]</sup>

L'intention initiale de synthétiser le catalyseur de configuration  $\alpha\beta\alpha\beta$  dans le catalyseur **43** était d'imiter la manière dont les résidus lysine et histidine interagissent indépendamment avec chaque atome d'oxygène de l'intermédiaire métal-carboxylate dans la CODH.

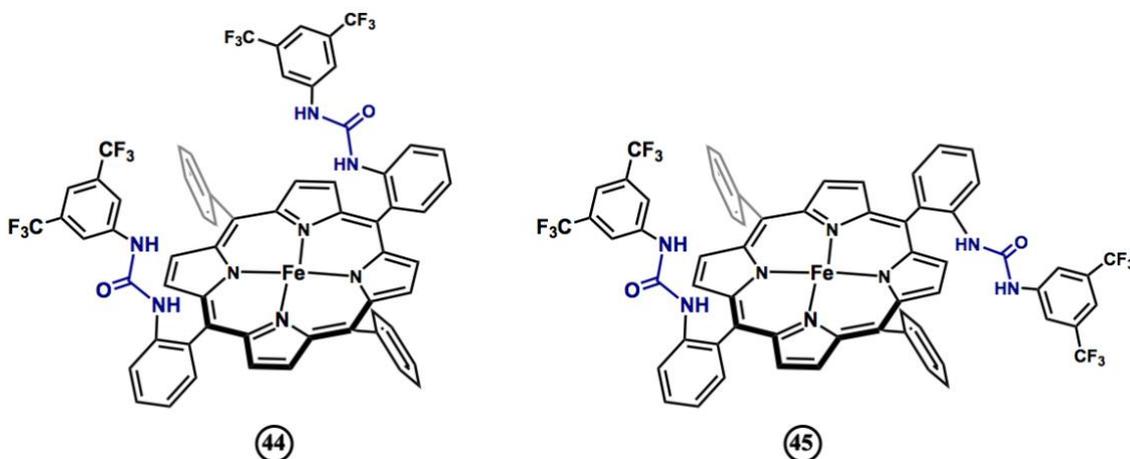
Des études d'effets isotopiques cinétiques (Kinetic Isotope Effect « KIE ») ont révélé que, contrairement aux catalyseurs décrits précédemment qui nécessitent des sources de protons plus acides (par exemple le phénol et le trifluoroéthanol) pour obtenir une activité catalytique améliorée, l'eau est une source de protons suffisante pour le catalyseur **43** et les molécules d'eau semblent fonctionner en synergie avec les groupements urée pour améliorer significativement l'activité catalytique. Il a en outre été démontré par des calculs DFT qu'une molécule d'eau peut être insérée entre l'adduit M-CO<sub>2</sub> et un bras d'urée avec une topologie presque inchangée de celle de l'intermédiaire sans molécule d'eau (**Schéma 1-15**).



**Schéma 1-15** : Structures des modèles optimisées par DFT de (a) l'intermédiaire Fe-CO<sub>2</sub> avec le catalyseur trois fois réduits et (b) en présence d'une molécule d'eau.<sup>[58]</sup>

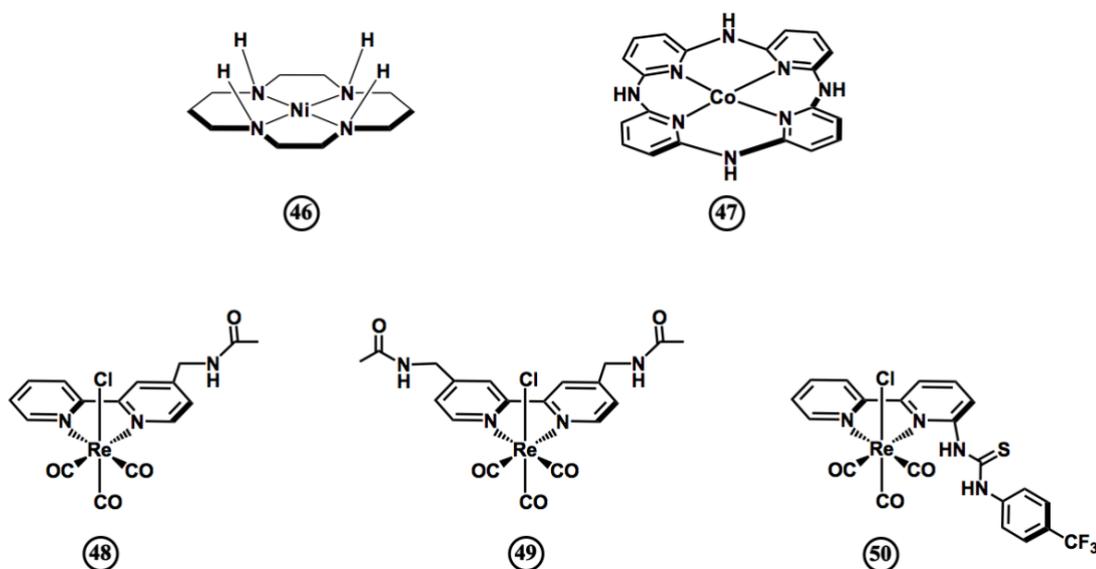
Notre groupe a ensuite examiné les caractéristiques fonctionnelles dissymétriques de ces résidus d'acides aminés dans le site actif de la CODH (**Schéma 1-14**) en comparant les atropoisomères  $\alpha\alpha$  et  $\alpha\beta$  du même catalyseur comportant deux fonctions urée dans la seconde sphère de coordination **44** et **45**, respectivement (**Schéma 1-16**). Sous une atmosphère de CO<sub>2</sub> et en présence de H<sub>2</sub>O comme source de protons, l'atropoisomère  $\alpha\beta$  présente un  $\log TOF_{max} = 5,71$  (à  $\eta = 0,610$  V) plus élevé par rapport à son analogue  $\alpha\alpha$  ayant un  $\log TOF_{max} = 5,08$  (à  $\eta = 0,557$  V).<sup>[102]</sup> Par contre, l'atropoisomère  $\alpha\alpha$  a présenté une aptitude à capturer du CO<sub>2</sub> plus élevée par rapport à l'analogue  $\alpha\beta$ , le premier a présenté des valeurs élevées de KIE (7,60) lors de l'utilisation de H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O comme source de protons dans la DMF, ce qui confirme que le transfert de protons est impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante et suggère la présence éventuelle d'un réseau de liaisons hydrogène étroit avec les molécules d'eau. D'autre part, l'activité catalytique plus élevée observée avec l'atropoisomère  $\alpha\beta$  et les valeurs plus faibles de KIE (1,04) s'expliquent par une fixation optimisée du substrat CO<sub>2</sub> avec un bras d'urée, tandis que l'atome d'oxygène du CO<sub>2</sub> est libre pour assurer le convoi de protons. Les études de Dey et de ses collègues utilisant des unités de triazole dans des catalyseurs de porphyrine de Fer en configuration  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  (catalyseurs **40** et **41**, **Schéma 1-12**) afin de piéger les molécules d'eau qui stabilisent indirectement l'intermédiaire CO<sub>2</sub>, ont montré de légers effets sur la surtension ( $\eta = 0,50$  à  $0,54$  V) et sur l'activité catalytique ( $\log TOF_{max} = 2,4$  à  $3,0$ ).<sup>[99]</sup> Ces résultats révèlent l'importance d'un positionnement et d'un nombre appropriés de donneurs de liaisons H à proximité du centre métallique pour établir une stabilisation efficace de ces liaisons qui peuvent améliorer l'activité catalytique du système. Contrairement aux

sources locales de protons, les donneurs de liaisons H peuvent fonctionner en synergie avec des sources de protons externes pour renforcer l'activité catalytique.



**Schéma 1-16 :** Structures des catalyseurs **44** et **45**.

Les donneurs de liaison hydrogène ont également été incorporés dans d'autres systèmes catalytiques autres que les porphyrines de Fer. Les premières études DFT sur le catalyseur Ni cyclam (catalyseur **46**, **Schéma 1-17**) montrent qu'un isomère trans du catalyseur est plus favorable à la stabilisation d'un substrat de CO<sub>2</sub> par la liaison hydrogène aux protons NH du ligand.<sup>[103]</sup> Cet isomère avec quatre atomes H cofaciaux stabilise bien l'adduit CO<sub>2</sub> par rapport à l'isomère trans III (deux atomes H cofaciaux) d'environ 3 kcal/mol.<sup>[104]</sup> Le groupe de Marinescu a étudié l'effet des amines secondaires pendantes comme donneurs de liaisons hydrogène sur un macrocycle de pyridine de cobalt et a montré une dépendance linéaire du nombre d'amines pendantes dans la seconde sphère de coordination. Le fait d'avoir quatre groupements amines proches dans le catalyseur **47** (**Schéma 1-17**) a permis d'obtenir de meilleures performances avec un  $\log TOF_{max} = 4,23$  dans la DMF avec 1,5 M de TFE.<sup>[105,106]</sup> Contrairement aux complexes à base de cyclame, les amines pendantes se trouvent complètement en dehors de la première sphère de coordination du métal, ce qui permet aux amines de former des liaisons hydrogène non coopératives avec les acides exogène en solution. Cependant, cette activité catalytique améliorée se fait au prix d'une surtension élevée ( $\eta = 1,14$  V).



**Schéma 1-17 :** Structures des catalyseurs ayant des donneurs de liaisons H dans la seconde sphère de coordination.

Kubiak et coll. ont incorporé un simple groupement d'acétamidométhyle dans la position 4 du ligand bipyridine d'un catalyseur de Re (catalyseur **48**, Schéma 1-17). L'étude électrochimique de ce catalyseur a montré un déplacement anodique des potentiels de 220 mV pour la première réduction et de 440 mV pour la seconde réduction par rapport au catalyseur non fonctionnalisé.<sup>[96]</sup> Ce déplacement du potentiel a été aussi observé de manière similaire quand deux groupements acétamidométhyle ont été incorporés sur les positions 4,4' du ligand bipyridine dans le catalyseur **49**.<sup>[107]</sup> L'amélioration a été principalement attribuée à la formation de dimères liés par l'hydrogène qui catalysent la dismutation réductrice du CO<sub>2</sub> en CO et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans une voie mécanistique bimoléculaire. Ainsi, les donneurs de liaisons H dans les fragments amides n'interagissent pas directement avec l'intermédiaire métal-carboxylate [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>]. Cependant, une faible valeur de  $\log TOF_{max} = 1,27$  avec  $\eta \sim 0,48$  V et un rendement faradique de 60 % pour le CO ont été observés dans l'ACN et en absence de source de protons.

Le groupe de Neumann a fixé de manière dissymétrique une fonction thiourée à la périphérie d'un catalyseur de Re **50**. Ce dernier atteint un  $\log TOF_{max} = 3,48$  avec  $\eta \sim 0,88$  V dans l'ACN.<sup>[108]</sup> Les mesures de RMN <sup>1</sup>H ont montré que l'atome d'hydrogène proximal du motif thiourée se lie directement à l'atome d'oxygène du substrat (CO<sub>2</sub>). De cette façon, le groupement thiourée peut effectivement interagir avec le CO<sub>2</sub> et stabiliser l'intermédiaire

carboxylate et, en même temps, agir comme un donneur local de proton. Cependant, l'ajout de toute source externe de protons (c'est-à-dire l'eau) a inhibé l'activité catalytique du système, cassant probablement la liaison hydrogène préétablie par le groupement thiourée sur l'adduit [Fe-CO<sub>2</sub>].

La réduction du CO<sub>2</sub> en CO étant d'un grand intérêt, les systèmes étudiés précédemment n'ont réussi que partiellement à diminuer la surtension en maintenant une *TOF* élevée. Nous allons donc étudier dans cette partie des catalyseurs moléculaires de type porphyrine de Fer contenant des charges positives dans la seconde sphère de coordination et introduisant des interactions électrostatiques à travers l'espace.

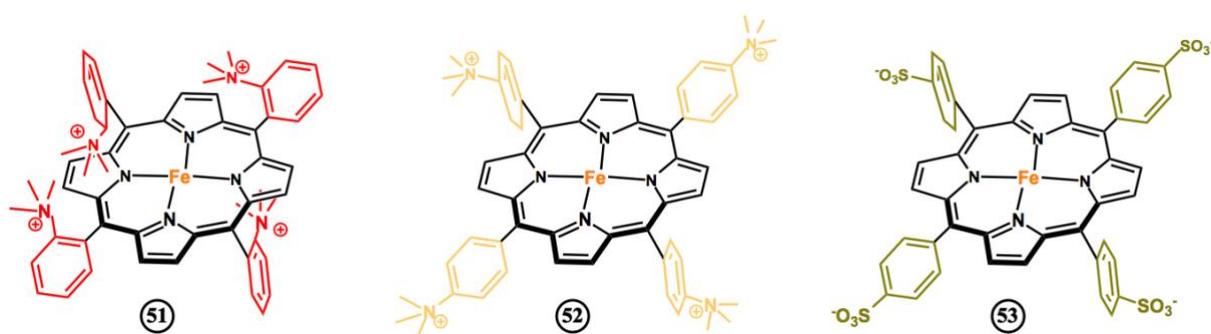
### 1.6.3 Interactions électrostatiques

En examinant le site actif de la CODH, on observe que les résidus d'acides aminés proches du centre métallique sont protonés établissant un environnement cationique qui peut stabiliser l'espèce intermédiaire [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>] par des interactions électrostatiques à travers l'espace.

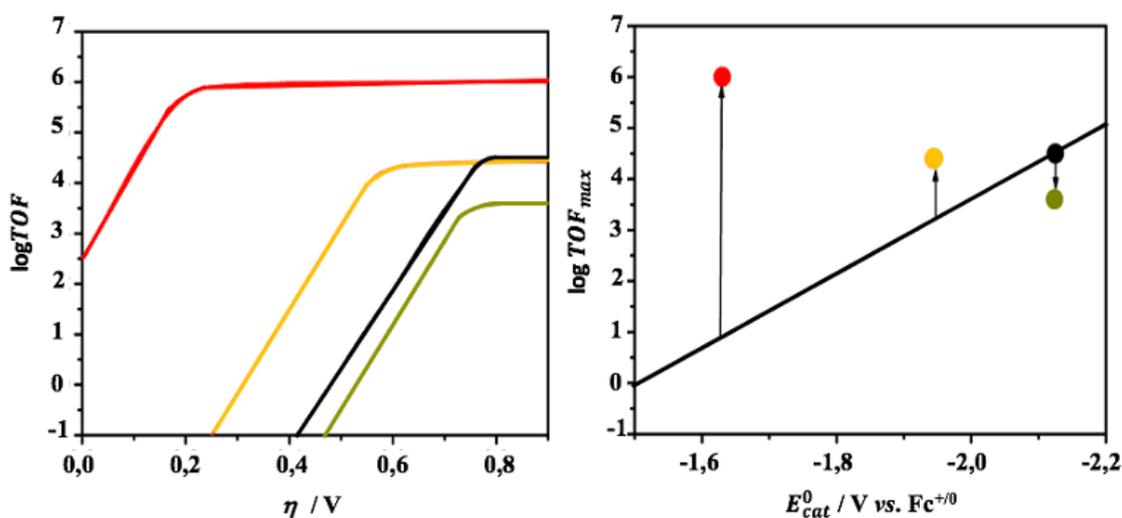
En s'inspirant de ceci, vient l'idée de mettre des groupements chargés positivement à la périphérie de la porphyrine de Fer (**Schéma 1-18**). Le groupe de Robert, Costentin et Savéant a montré que l'incorporation de groupements triméthyl-alkyle-ammoniums en position *ortho* des groupements aryles dans le catalyseur **51** a permis de diminuer significativement la surtension ( $\eta = 0,25$  V) tout en augmentant simultanément l'activité catalytique ( $\log TOF_{max} = 6$ ).<sup>[57]</sup> Ce catalyseur a présenté un rendement faradique de 100% pour la production de CO sur 84 h d'électrocatalyse dans la DMF avec 3 M PhOH et 0,1 M H<sub>2</sub>O. Ceci est dû aux interactions électrostatiques à travers l'espace entre les charges positives des ammoniums et la charge négative de l'intermédiaire carboxylate.<sup>[8]</sup> Le positionnement correct de ces groupements cationiques est encore une fois un critère important ici, car les placer dans les positions para des groupements *méso*-aryles dans le catalyseur **52** conduit à une augmentation de la surtension ( $\eta = 0,57$  V) et une diminution de l'activité catalytique ( $\log TOF_{max} = 4,4$ ).<sup>[55,57]</sup> Ainsi, le positionnement en *ortho* de ces groupements est optimal pour les interactions électrostatiques à travers l'espace.

En raison des charges cationiques de ces catalyseurs, il a été constaté qu'ils présentent des performances catalytiques encore plus élevées dans l'eau comme solvant et source de protons. Le catalyseur **52** présente une stabilité et une activité catalytique élevées dans une

solution aqueuse de KCl quasi-neutre (pH = 6,7) à une surtension  $\eta = 120$  mV. Dans une électrolyse à potentiel contrôlé, le système maintient un rendement faradique supérieur à 98% pour la production du CO sur 72 h.<sup>[55]</sup> Récemment, le même catalyseur a également été utilisé par le groupe de Robert pour réduire photo-catalytiquement le CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> lorsqu'il est couplé à un photosensibilisateur à base d'Ir<sup>[109,110]</sup> ou un photosensibilisateur organique.<sup>[111]</sup> Bien que la méthode *FOWA* montre que le catalyseur **51** présente les meilleures performances en termes de  $\log TOF_{max}$  et de la surtension en voltammétrie cyclique comme le montre la **figure 1-10**, aucune donnée expérimentale en électrolyse préparative dans une solution purement aqueuse n'a été rapportée.<sup>[57]</sup>



**Schéma 1-18** : Structure des porphyrines contenant des groupements cationiques.

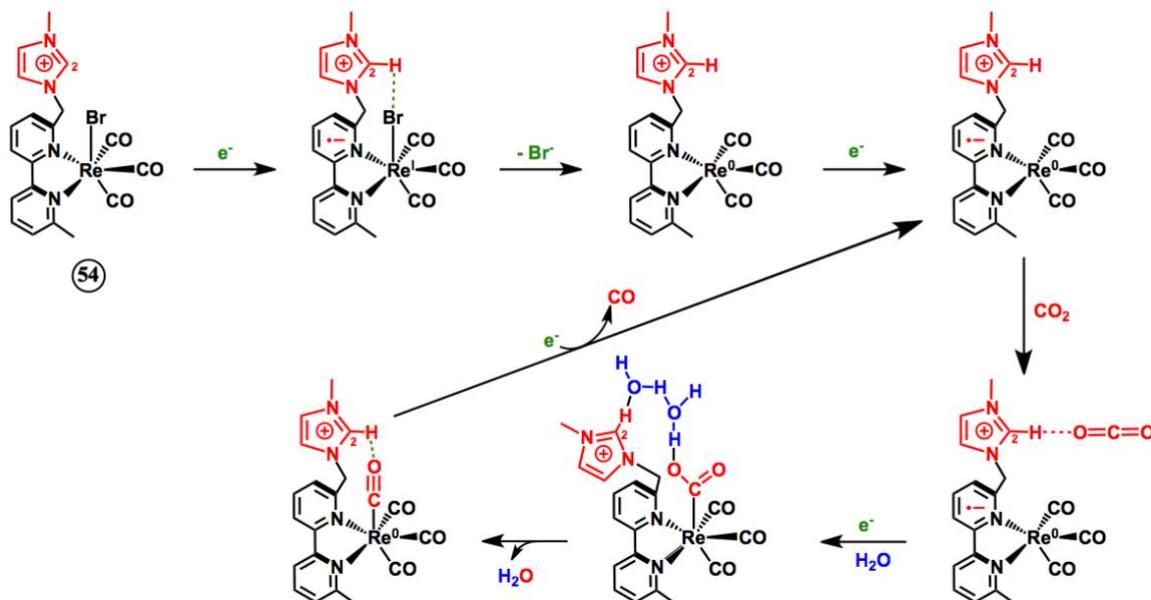


**Figure 1-10** : Tracé de *Tafel* plot (gauche) et la représentation de la corrélation du  $TOF_{max}$  et du potentiel catalytique montrant l'effet des substituants cationiques dans la DMF et 3 M phénol (droite).<sup>[57]</sup>

En revanche, l'incorporation de substitués sulfonates chargés négativement (catalyseur **53**) entraîne une diminution du  $\log TOF_{max} = 3,6$  et une augmentation de la surtension ( $\eta = 740$  mV) dues aux répulsions électrostatiques entre les groupements sulfonates et l'intermédiaire métal-carboxylate  $[Fe^I-CO_2^-]$  chargé négativement. <sup>[57]</sup> Ceci a été observé de manière similaire pour une porphyrine de Fer de type hangman contenant des groupements d'acide sulfonique (catalyseur **23**, **Schéma 1-9**), qui ont été immédiatement déprotonés en solution causant des répulsions électrostatiques du groupement sulfonate loin de l'intermédiaire  $[Fe^I-CO_2^-]$ .<sup>[87]</sup> Ces effets négatifs sont clairement observés dans le tracé de *Iron-Law* vers la partie droite en bas de l'échelle linéaire comme le montre la **figure 1-10**.

Récemment, le groupe de Nippe a combiné les effets des donneurs de liaisons H et des interactions électrostatiques en introduisant des imidazolium à la périphérie des catalyseurs de Re et Mn de triscarbonyl bipyridine (**Schéma 1-19**).<sup>[112,113]</sup>

Étant donné que cette classe de catalyseurs implique la perte d'halogénure au cours du cycle catalytique, il a été proposé que le carbone C<sub>2</sub>-H de la fraction imidazolium interagisse avec l'halogénure favorisant sa libération lors de la première réduction. L'addition d'un autre électron forme l'espèce active pentacoordonnée doublement réduite, qui en présence de CO<sub>2</sub> forme un intermédiaire d'acide carboxylique. L'ajout ultérieur d'électrons et de protons (à partir d'un réseau de molécules d'eau) donne une espèce tétracarbonyle qui, lors de la réduction et de la dissociation du CO, régénère les espèces réactives initiales.<sup>[112,113]</sup> Cela a entraîné une amélioration de l'activité catalytique,  $\log TOF_{max}$  du catalyseur **54** est de 2,44 à une vitesse de balayage de 4 V/s dans l'ACN avec 2,8 M H<sub>2</sub>O et une surtension de 0,46 V par rapport au catalyseur non fonctionnalisé. Lorsque l'imidazolium C<sub>2</sub>-H a été remplacé par C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, l'activité catalytique était plus faible, indiquant le rôle critique que joue C<sub>2</sub>-H dans le cycle catalytique.<sup>[112]</sup> Bien que les surtensions pour ces catalyseurs modifiés soient réduites, la *TOF* et le rendement faradique pour le CO sont encore relativement faibles (77% pour le catalyseur **54**, **Schéma 1-19**).

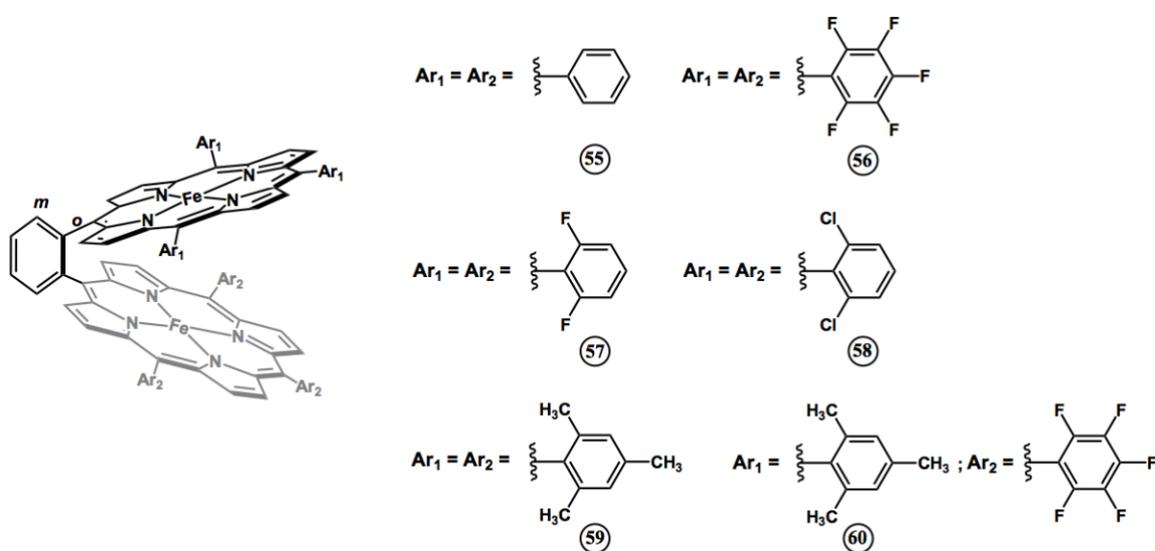


**Schéma 1-19** : Incorporation d'une fraction imidazolium à la périphérie du catalyseur à base de Re avec représentation du mécanisme proposé.

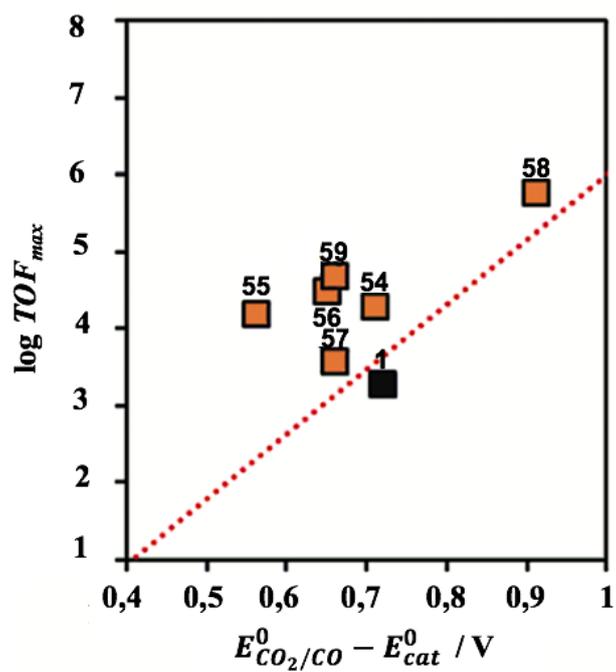
#### 1.6.4 Complexes de type porphyrine de Fer bimétallique comme catalyseur de réduction du CO<sub>2</sub>

Une autre particularité du site actif de la CODH est la présence d'un atome de Fe qui est redox-inactif à proximité du Ni qui est le centre redox (**Schéma 1-14**). Cet atome de Fe dans la seconde sphère, aurait un rôle d'acide de Lewis, assisterait le Ni dans l'activation du CO<sub>2</sub> dans un mécanisme de type « push-pull ». Naruta et ses collaborateurs ont développé un complexe homobimétallique cofacial comportant deux porphyrines de Fer (**Schéma 1-20**).<sup>[114]</sup> Profitant de la rigidité des plateformes de porphyrine et de la modularité de l'espaceur phényle, ils ont pu contrôler la distance entre les deux centres métalliques. Une activité catalytique plus élevée, par rapport au catalyseur monomérique, a été obtenue avec une configuration *ortho* du dimère où la distance Fe–Fe devrait être de 3,2 à 4,0 Å adapté à la coordination du CO<sub>2</sub> ( $\log TOF_{max} = 4,3$ , rendement faradique = 95 % et  $\eta = 0,71$  V) (catalyseur **55**). Les études de voltammétrie cyclique montrent des réductions formelles superposées des deux catalyseurs à base de porphyrine de Fer, avec un début de l'activité catalytique correspondant au couple redox Fe<sup>I/0</sup>. La surtension et l'activité catalytique du système ont été optimisées en utilisant des substituants électrodonneurs ou accepteurs (catalyseurs **56**, **57**, **58**, **59** et **60**).<sup>[115]</sup> L'introduction de substituants électroattracteurs dans les groupements phényles de la porphyrine (catalyseurs

**56, 57 et 58**) a abaissé la surtension de la réaction catalytique ( $\eta = 0,56$  V avec un  $\log TOF_{max}$  de 4,2). Ces dimères de porphyrines de Fer sont disposés dans l'ordre suivant par rapport à leurs surtensions catalyseur **56** ( $\eta = 0,56$  V avec un  $\log TOF_{max}$  de 4,2) < catalyseur **57** ( $\eta = 0,60$  V avec un  $\log TOF_{max}$  de 4,5) < catalyseur **58** ( $\eta = 0,61$  V avec un  $\log TOF_{max}$  de 3,6). En revanche, l'introduction de groupements électro-donneurs (catalyseur **59**) a entraîné une activité catalytique plus élevée ( $\log TOF_{max} = 5,8$ ) mais à une surtension plus élevée ( $\eta = 0,91$  V) (**Figure 1-11**). La performance catalytique du catalyseur **60** ( $\eta = 0,61$  V avec un  $\log TOF_{max}$  de 4,7) combinant les deux types de substituants électrodonneurs et accepteurs est comparable à celles des catalyseurs ayant que des groupements électroattracteurs.



**Schéma 1-20** : Structures des porphyrines de Fer bimétalliques.



**Figure 1-11** : Corrélation du  $TOF_{max}$  avec la surtension montrant les effets de la stratégie bimétallique des porphyrines de Fer modifiées dans la DMF en présence de 5 M de  $H_2O$ .

## 1.7 Objectifs de la thèse dans ce contexte

Dans notre étude nous nous intéresserons aux complexes de porphyrines de Fer pour plusieurs raisons : i) elles sont robustes et gardent leurs intégrités lors des réactions d'oxydoréduction. En effet, une porphyrine de Fer peut supporter cinq états d'oxydoréduction différents ( $\text{Fe}^{0-IV}$ ) sans modification de la structure ou dégradation du macrocycle porphyrinique. ii) elles sont des plateformes rigides et fonctionnalisables, ce qui facilite l'introduction des groupements fonctionnels de manière préorganisée. Ainsi, des fonctions périphériques peuvent être positionnées de façon contrôlée par rapport à la cavité porphyrinique et au centre redox. Ces fonctions vont aider à la capture et à l'activation du  $\text{CO}_2$ . iii) elles sont également bien étudiées dans la littérature donc les propriétés redox et spectroscopiques sont bien connues, ce qui est très important lors de la conception d'édifices moléculaires.

À partir de cette plateforme porphyrinique, différentes modifications ont ouvert la voie à plusieurs stratégies d'amélioration qui consistent à avoir de faibles valeurs de surtension, de grandes valeurs des *TOF* et une sélectivité du  $\text{CO}_2$  en CO avec un bon rendement faradique. Notre stratégie était d'introduire des groupements cationiques de type liquide ionique à la périphérie de la porphyrine de Fer. Nous présenterons donc dans le deuxième chapitre le nouveau catalyseur que nous avons synthétisé en montrant la voie de synthèse. Par la suite, nous étudierons les propriétés électrochimiques de ce dernier et nous ferons une analyse comparative avec les catalyseurs de référence décrits dans la littérature.

Dans le troisième chapitre, en premier lieu, nous changerons le type de groupement cationique précédemment utilisé afin d'étudier par analyse électrochimique l'influence de ce changement sur la catalyse de la réduction du  $\text{CO}_2$ . Dans un second lieu, nous changerons la topologie de ces derniers afin d'optimiser son positionnement vis-à-vis de la réduction du  $\text{CO}_2$ . A la fin de ce chapitre, l'effet du changement du contre-anion sur la catalyse de réduction du  $\text{CO}_2$  sera également décrit.

Dans le dernier chapitre, nous réduirons le nombre de groupements cationiques incorporés à la périphérie de la porphyrine et nous étudierons son effet sur la réduction du  $\text{CO}_2$ . Ensuite, une combinaison de deux effets différents dans un même catalyseur, à savoir l'effet électronique à travers les liaisons chimiques et l'effet des interactions électrostatiques à travers l'espace, sera étudiée afin de vérifier si nous aurons une contribution cumulative de ces effets lors de la réduction du  $\text{CO}_2$ .



---

*Chapitre 2 : Modification de la  
seconde sphère de coordination en  
introduisant des groupements de type  
liquides ioniques*

---

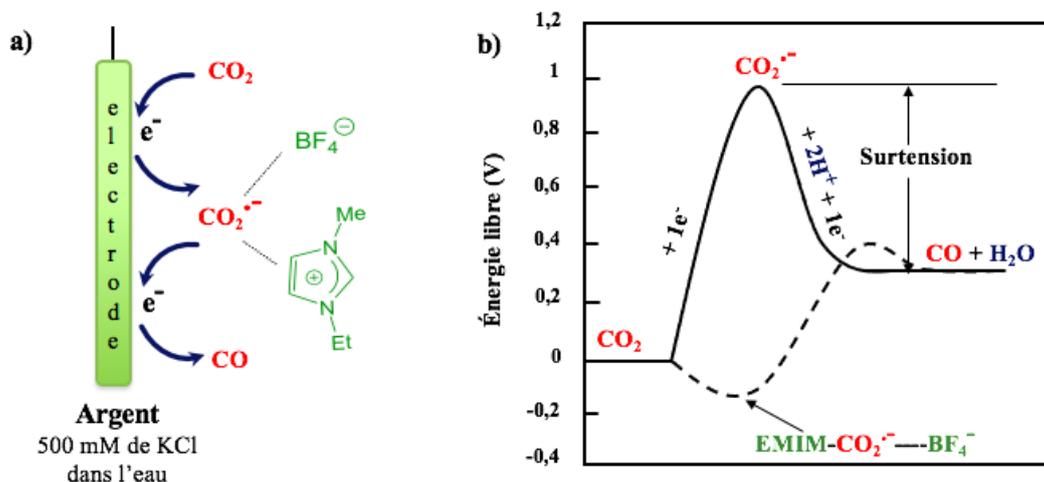


## 2.1 Introduction

Comme décrit dans l'introduction (**chapitre 1**), le développement de nouveaux catalyseurs moléculaires à base de tétraarylporphyrines de Fer en introduisant les groupements fonctionnels à la périphérie du macrocycle a permis d'apporter des améliorations sur la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>. En effet, l'introduction de groupements induisant un effet inductif électroattracteur entraîne un décalage vers les potentiels moins négatifs des couples redox mis en jeu dans la réduction du CO<sub>2</sub> et par conséquent cela permet d'abaisser la surtension.<sup>[47,57]</sup> Cependant, les études électrochimiques ont montré que cette baisse de surtension était contrebalancée par des constantes de vitesse de réaction et des fréquences de renouvellement plus faibles. L'idée, par la suite, de Marc Robert, Costentin et Savéant d'insérer des phénols comme relais de transfert de protons dans la seconde sphère de coordination où la catalyse a lieu a permis une amélioration des fréquences de renouvellement mais le potentiel de réduction du CO<sub>2</sub> reste encore très négatif.<sup>[52,53]</sup> Le même groupe a ensuite introduit des fonctions triméthyl-alkyl-ammoniums sur les phényle en position *méso* des porphyrines, ayant pour objectif de stabiliser l'intermédiaire [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>] par des interactions électrostatiques à travers l'espace.<sup>[57]</sup> Le rôle des interactions électrostatiques dans la catalyse a été initialement étudié par le groupe de Masel lorsque le liquide ionique à base de 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétra-fluoroborate (EMIM-BF<sub>4</sub>) utilisé comme électrolyte a baissé la surtension de l'électroréduction hétérogène du CO<sub>2</sub> sur une électrode d'argent.<sup>[116]</sup> (**Figure 2-1**). En effet, dans l'eau et dans les solvants organiques les plus courants le potentiel d'équilibre pour la formation de l'espèce intermédiaire CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> lors de l'injection du premier électron sur le CO<sub>2</sub> est très négatif, par conséquent, la surtension et l'énergie sont très élevées ce qui n'est pas économique (**Figure 2-1 a**). L'utilisation d'un cocatalyseur permet de réduire le potentiel de formation de l'intermédiaire CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>, qui réagit avec un autre électron et 2H<sup>+</sup> sur la cathode d'argent pour produire du CO. La surtension de la réduction du CO<sub>2</sub> diminue donc en diminuant ainsi l'énergie libre de formation du CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Dans ce cas, un complexe entre le CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> et le solvant « EMIM-CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> » se forme rapidement,<sup>[116]</sup> la réaction suivra alors la ligne pointillée du diagramme qui est plus basse que celle présentée en trait continu et qui représente la réduction monoélectronique du CO<sub>2</sub> sans co-catalyseur (**Figure 2-1 b**).

L'effet du liquide ionique a donc été attribué à la stabilisation de l'espèce CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> monoréduite par les unités de imidazolium (**Figure 2-1**). L'utilisation des liquides ioniques

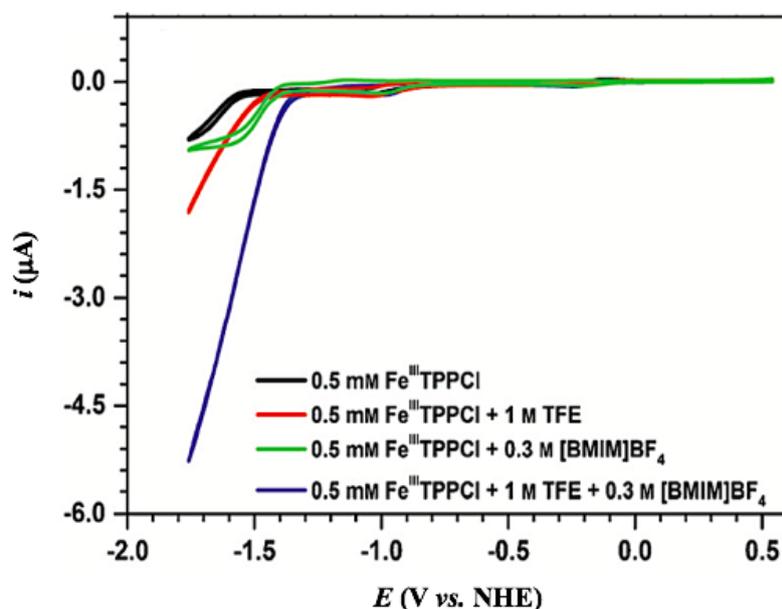
comme cofacteur dans la catalyse hétérogène a apporté un effet bénéfique au processus catalytique.



**Figure 2-1 :** a) Réduction du CO<sub>2</sub> sur une électrode d'argent en utilisant des liquides ioniques  
b) Variation de l'énergie libre du système pendant la réaction de réduction du CO<sub>2</sub> en CO dans l'eau ou l'acétonitrile (trait plein) et en présence de EMIM-BF<sub>4</sub> (trait pointillé).

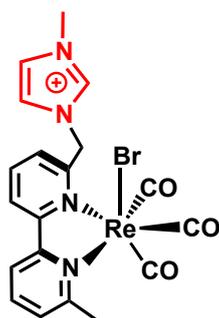
En 2016, le groupe de Officer a montré que l'utilisation d'un électrolyte de type liquide ionique à base d'imidazolium, « 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate » (BMIM-BF<sub>4</sub>), dans la catalyse permettait d'améliorer les propriétés électrocatalytiques du catalyseur **FeTPP** pour la réduction du CO<sub>2</sub>.<sup>[117]</sup>

Comme le montre la **figure 2-2**, sous une atmosphère de CO<sub>2</sub> et en présence de la **FeTPP** et BMIM-BF<sub>4</sub> dans la solution, aucune amélioration du courant de réduction n'a été observée par rapport à la catalyse en présence de la **FeTPP** seule. En revanche, en combinant le BMIM-BF<sub>4</sub> et le trifluoroéthanol (TFE) comme source de protons, une augmentation significative du courant catalytique a été constatée avec un déplacement du potentiel catalytique vers des valeurs plus positives, par rapport au système ne contenant que du TFE.



**Figure 2-2** : CV d'une solution 0,5 mM de la **FeTPP** (noir), 0,5 mM **FeTPP** + 1M TFE (rouge), 0,5 mM **FeTPP** + 0,3 M BMIM-BF<sub>4</sub> (vert), 0,5 mM **FeTPP** + 1 M TFE + 0,3 M BMIM-BF<sub>4</sub> (bleu) dans la DMF contenant 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> sous CO<sub>2</sub> ( $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Plus récemment, un catalyseur au rhénium fonctionnalisé avec un méthylimidazolium (**Schéma 2-1**) a également été décrit comme ayant des propriétés électrocatalytiques améliorées.<sup>[112]</sup> Il est intéressant de noter que l'ajout d'eau comme source de protons a entraîné une augmentation significative du courant catalytique à une surtension plus faible, mais à des concentrations d'eau plus élevées une baisse du courant catalytique ainsi que des déplacements de potentiel vers des valeurs plus positives ont été observés.

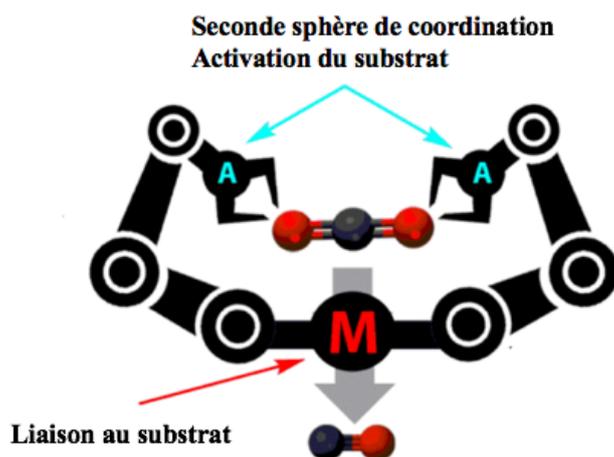


**Schéma 2-1** : Incorporation du méthylimidazolium à la périphérie d'un catalyseur au Rhénium.

## 2.2 Objectifs

En ayant à l'esprit tous les travaux présentés précédemment et en s'inspirant du site actif des enzymes CODH, nous avons introduit des fonctions d'activation du CO<sub>2</sub> et de stabilisation de l'intermédiaire réactionnel [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>] dans la seconde sphère de coordination des catalyseurs de type porphyrine de Fer, comme le montre le **schéma 2-2** pour améliorer leurs performances catalytiques vis-à-vis de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> en CO.

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse d'un nouveau catalyseur de type porphyrine de Fer incorporant des groupements méthylimidazoliums dans la seconde sphère de coordination. Nous examinerons par la suite les effets de l'introduction de ces groupements cationiques sur l'électroréduction du CO<sub>2</sub> en étudiant les propriétés electrocatalytiques de ce catalyseur par la voltammétrie cyclique et par l'électrolyse préparative.



**Schéma 2-2 :** Stratégie générale bio-inspirée pour l'activation du CO<sub>2</sub> par la seconde sphère de coordination des catalyseurs pour améliorer leurs performances catalytiques vis-à-vis l'électroréduction du CO<sub>2</sub> en CO.

## 2.3 Nouveau catalyseur comportant des groupements méthylimidazoliums (Fe-4-Im)

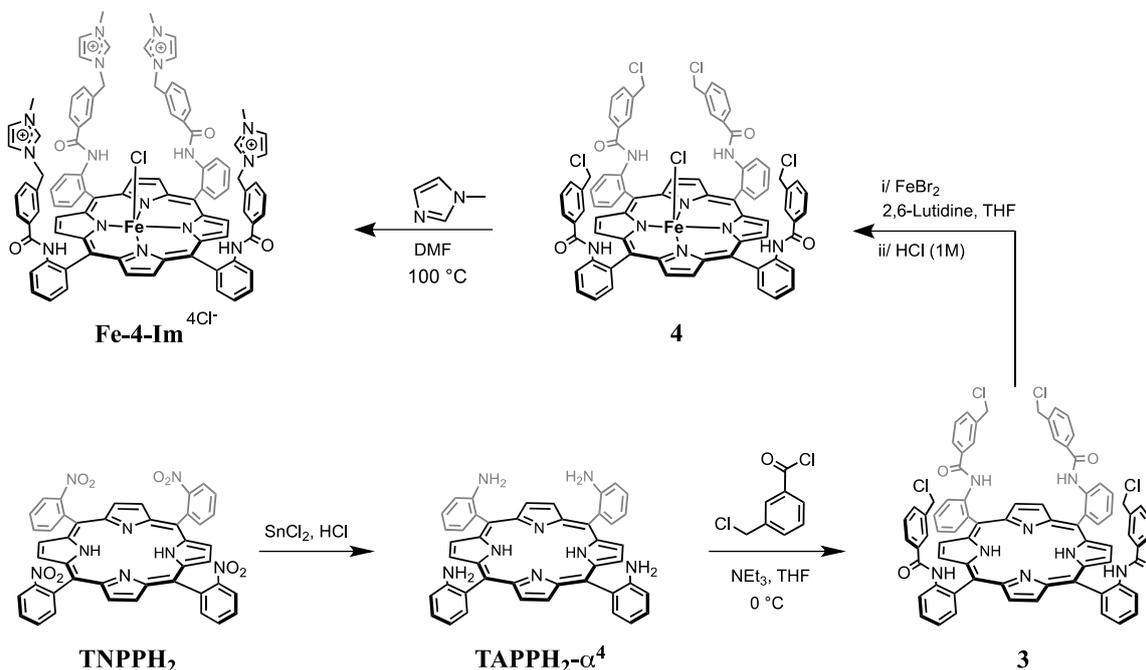


Schéma 2-3 : Voies de synthèse du catalyseur **Fe-4-Im**.

Pour cette étude, nous avons préparé un complexe de Fer à partir de la tétrakis(o-aminophényl)porphyrine  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ , tel que décrit dans le schéma 2-3. Ce catalyseur a été inspiré par le travail de pionnier de Collman et Boitrel où le motif semi-rigide aryl-amide-aryle en forme de "U" de la porphyrine **3** a été utilisé pour introduire des groupes coordinants ou fonctionnels de manière préorganisée près de la sphère de coordination de l'ion métallique se trouvant au centre de la porphyrine.<sup>[118–121]</sup> Nous avons introduit des groupements méthylimidazoliums à la périphérie d'une porphyrine de Fer (catalyseur **Fe-4-Im**, Schéma 2-3) pour établir un environnement liquide ionique de manière préorganisée et confinée autour du centre métallique.

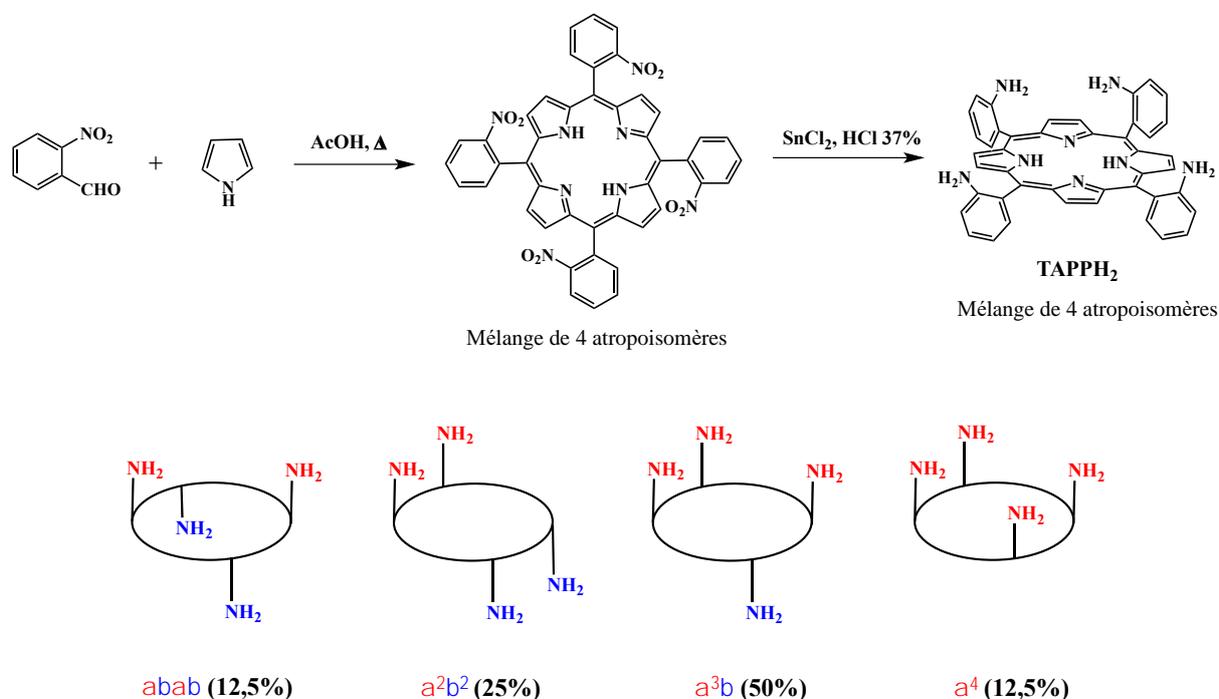
### 2.3.1 Le synthon de départ : la tétrakis(o-aminophényl)porphyrine $\alpha^4$

En 1936, Rothemund décrit pour la première fois la synthèse de la tétraphénylporphyrine de Fer. Celle-ci obtenue avec un rendement très faible (5%) résultait de la polycondensation de pyrrole et benzaldéhyde dans la pyridine en tube scellé.<sup>[122]</sup>

En 1967, Alder et Longo ont réussi à améliorer le rendement de la synthèse de porphyrines de manière significative et ont obtenu des rendements d'environ 20% par une

modification du solvant (acide acétique ou propionique) et une oxydation à l'air du porphyrinogène.<sup>[123,124]</sup>

En 1973, Collman<sup>[118,125]</sup> décrit la synthèse de la tetrakis-(*o*-aminophényl)porphyrine en deux étapes comme le montre le **schéma 2-4**.



**Schéma 2-4** : Voies de synthèse de la tetrakis-(*o*-aminophényl)porphyrine.

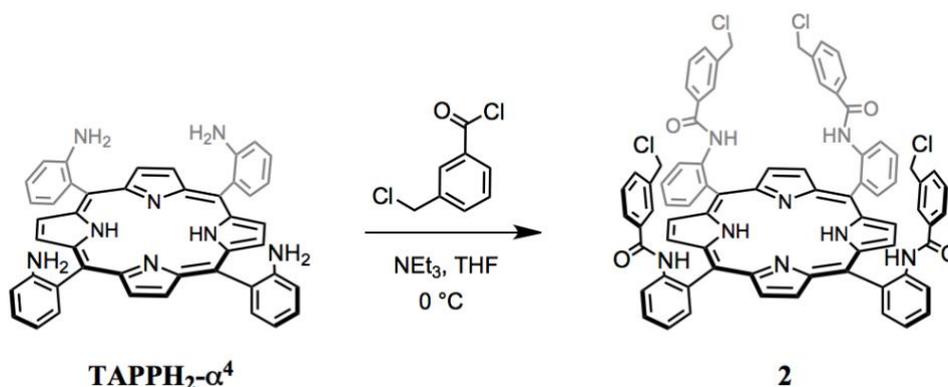
Dans une première étape, la polycondensation de l'*ortho*-nitrobenzaldéhyde sur le pyrrole conduit dans l'acide acétique à reflux à un mélange de quatre atropoisomères de la tetrakis-(*o*-nitrophényl)porphyrine ou **TNPPH<sub>2</sub>**. Dans une seconde étape, ce mélange est réduit dans l'acide chlorhydrique concentré (37%) en présence de chlorure stanneux, pour conduire après neutralisation à la tetrakis-(*o*-aminophényl)porphyrine avec un rendement moyen de 15%. La tetrakis-(*o*-aminophényl)porphyrine est présente sous forme d'un mélange de quatre atropoisomères ( $\alpha\beta\alpha\beta$ ,  $\alpha\alpha\beta\beta$ ,  $\alpha\alpha\alpha\beta$  et  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ) stables à une température inférieure à 40 °C et obtenus en proportions statistiques (1 : 2 : 4 : 1 ou 12,5 %, 25 %, 50% et 12,5%). Ces quatre atropoisomères sont parfaitement isolables par chromatographie sur gel de silice, cependant l'atropoisomère qui nous intéresse dans un premier temps, la **TAPPH<sub>2</sub>- $\alpha^4$**  n'est isolé qu'avec un rendement très faible.

Toutefois, ce dernier peut être obtenue en quantité plus importante par deux méthodes. La première consiste à regrouper les trois autres atropoisomères ( $\alpha\beta\alpha\beta$ ,  $\alpha\alpha\beta\beta$  et  $\alpha\alpha\alpha\beta$ ) et à les chauffer dans le toluène à reflux. La barrière énergétique de rotation des groupements aminophényle autour du plan de la porphyrine est dépassée, permettant de rééquilibrer le mélange dans des proportions statistiques. Une nouvelle chromatographie permet alors d'isoler le dérivé souhaité. Une seconde méthode proposée par Lindsey en 1980<sup>[126]</sup> en solvant apolaire permet d'obtenir un meilleur rendement. Celle-ci est basée sur la différence de polarité entre les différents atropoisomères, la **TAPPH<sub>2</sub>- $\alpha^4$**  étant la plus polaire. L'isomérisation d'un mélange de quatre atropoisomères (en proportion quelconque) en présence d'un gel de silice dans un solvant apolaire (benzène ou toluène) à reflux conduit au dérivé de géométrie  $\alpha^4$  avec un rendement de l'ordre de 70%.

### 2.3.2 Introduction des espaceurs préorganisés

Chang et al<sup>[127]</sup> sont les premiers à avoir utilisé le chlorure de l'acide 3-(chlorométhyl)benzoïque pour fonctionnaliser le dérivé *méso*-diphénylaminoporphyrine. Après greffage du chlorure d'acide sur la porphyrine, le bras ainsi formé permet d'orienter le substituant qui va réagir sur l'halogénure benzylique. En effet, les auteurs ont constaté que l'imidazole greffé sur le groupe méthylène benzylique est en position apicale permettant ainsi la coordination du Fer dans la porphyrine de façon intramoléculaire.

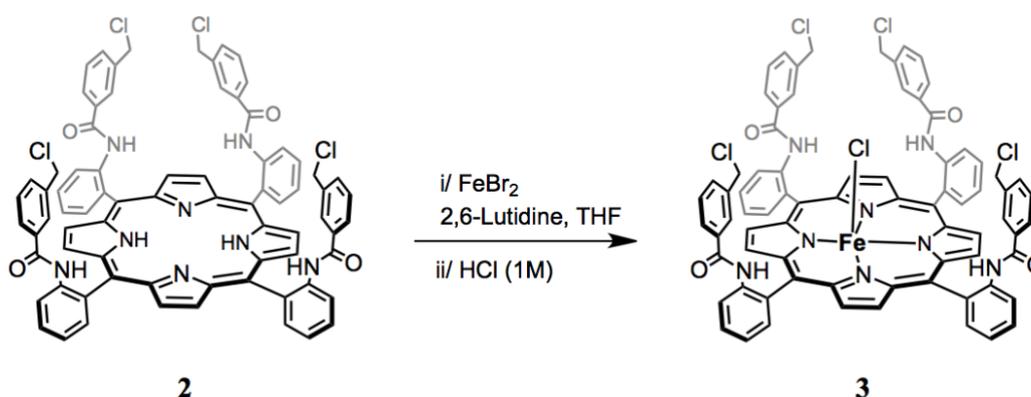
Le composé **3** ainsi que la **TAPPH<sub>2</sub>- $\alpha^4$**  ont été préparé par Dr. B. Boitrel à l'université de Rennes 1 comme décrit dans le **schéma 2-5**.



**Schéma 2-5** : Voies de synthèse du composé **3**.

Un excès du chlorure de l'acide 3-(chlorométhyl)benzoïque est additionné sous atmosphère d'argon à une solution de porphyrine **TAPPH<sub>2</sub>-α<sup>4</sup>**, dissoute dans le THF à 0 °C afin d'éviter la réaction avec le chlore benzylique. La purification est réalisée par chromatographie sur colonne de silice et la porphyrine **3** est obtenue avec un rendement de 81%.

### 2.3.3 Insertion du Fer

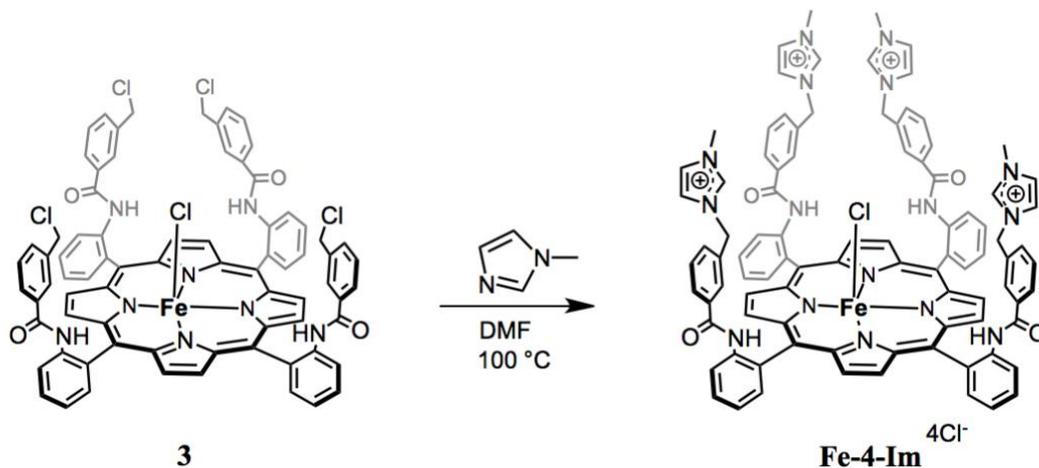


**Schéma 2-6 :** Voie de synthèse du complexe **3**.

La métallation de la porphyrine **3** a été effectuée dans le THF anhydre en présence de dix équivalents de bromure de Fer et 20 équivalents de 2,6-lutidine. Après agitation pendant une nuit à température ambiante dans la boîte à gants, un traitement acide (HCl 1M) est effectué pour casser les liaisons  $\mu$ -oxo (Fe-O-Fe) formées lors de l'oxydation du Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>III</sup> à l'air. La phase organique a été filtrée, puis le solvant a été évaporé et passé par la suite sur colonne de silice pour donner le complexe **4** avec un rendement de 88%.

### 2.3.4 Introduction des groupements méthylimidazoliums

Afin d'introduire les groupements méthylimidazoliums, le complexe **4** a été dissous dans la DMF anhydre sous atmosphère d'argon, puis le 1-méthylimidazole a été ajouté à la solution. Après 24 heures d'agitation à 70 °C. L'ajout de l'éther diéthylique à température ambiante donne un précipité violet qui a été filtré et lavé avec de l'éther diéthylique pour donner la porphyrine de Fer **Fe-4-Im** avec un rendement de 92%.



**Schéma 2-7** : Voix de synthèse du catalyseur **Fe-4-Im**.

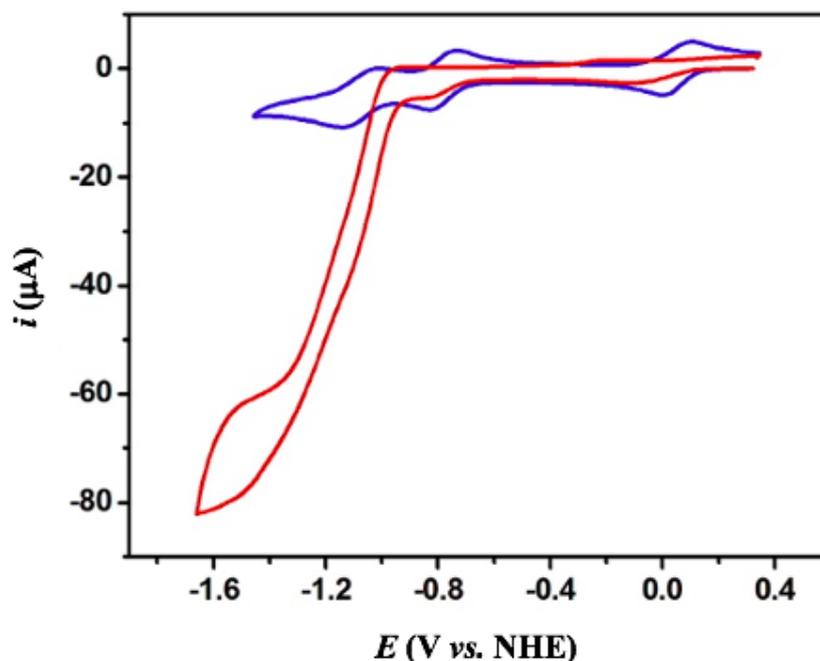
La géométrie  $\alpha^4$ , où les quatre bras sont du même côté par rapport au plan de la porphyrine **TAPPH<sub>2</sub>**, est maintenue à température ambiante car la rotation des groupements aryles sur les positions *méso* est bloquée. À plus haute température, cette rotation devient possible et peut induire la formation d'un mélange de quatre atropoisomères possibles ( $\alpha^4$ ,  $\alpha\beta\alpha\beta$ ,  $\alpha\alpha\beta\beta$  et  $\alpha\beta\beta\beta$ ). Pour confirmer le maintien de la géométrie en  $\alpha^4$  pendant la synthèse du complexe **Fe-4-Im**, nous avons réalisé une expérience de contrôle en utilisant la porphyrine **3**. Dans cette expérience, une solution de la porphyrine **3** a été chauffée à 100° C dans la DMF pendant plus de 24 heures, puis la Chromatographie sur couche mince (CCM) et le suivi par RMN du proton de cette solution n'ont montré aucune modification de la topologie de la porphyrine.

## 2.4 Propriétés électrochimiques et catalytiques du catalyseur Fe-4-Im en milieu organique

### 2.4.1 Étude des propriétés électrochimiques par voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique du catalyseur **Fe-4-Im** dans un mélange 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O dégazé avec de l'argon et contenant 0,1 M de hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF<sub>6</sub>) comme sel de fond présente trois vagues d'oxydoréduction à + 0,10, - 0,73 et - 1,04 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE) correspondant respectivement aux couples redox formels Fe<sup>III/II</sup>, Fe<sup>II/I</sup> et Fe<sup>I/0</sup> (**Figure 2-3**). Cependant, des études récentes suggèrent que

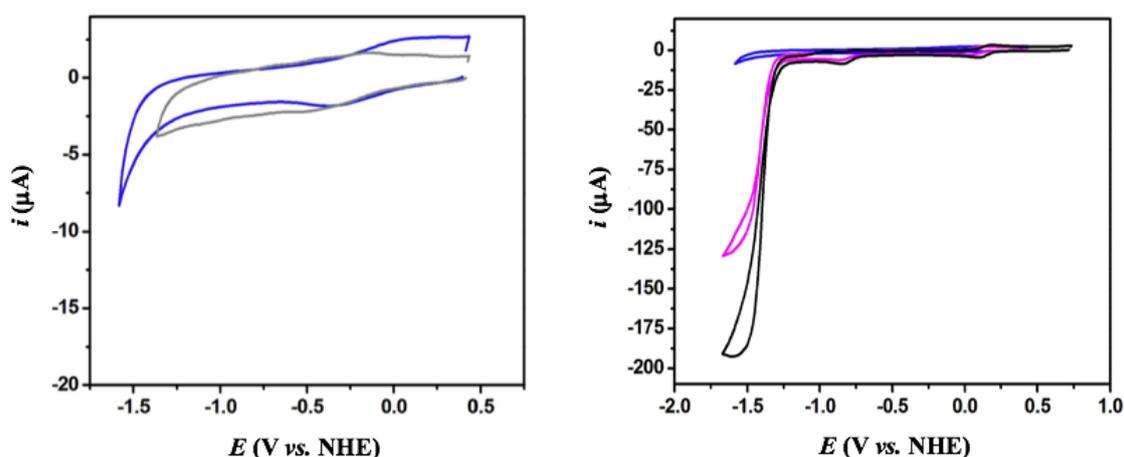
les deuxième et troisième vagues d'oxydoréduction se produisent principalement sur le macrocycle porphyrinique agissant donc comme un réservoir pour stocker deux électrons supplémentaires et peuvent donc être formulées comme suivant  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{porph}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{porph}^-$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{porph}^-/\text{Fe}^{\text{II}}\text{porph}^{2-}$  (porph = porphyrine).<sup>[128,129]</sup> Pour faciliter l'écriture des états d'oxydation de nos catalyseurs, nous utiliserons la première formulation.



**Figure 2-3** : CV d'une solution de 1 mM du **Fe-4-Im** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (voltammogramme bleue) et de CO<sub>2</sub> (voltammogramme rouge).

Sous atmosphère de CO<sub>2</sub>, le catalyseur **Fe-4-Im** présente une vague catalytique de réduction du CO<sub>2</sub> à  $E_{cat}^0 = -0,988$  V vs. NHE, une valeur 446 mV plus positive que celle de la **FeTPP** dans les mêmes conditions expérimentales que celles enregistrées sous atmosphère d'argon (**Tableau 2-1**). Ce potentiel correspond à l'une des surtensions les plus faibles  $\eta = 248$  mV ( $\eta = E_{CO_2/CO}^0 - E_{cat}^0$  avec  $E_{CO_2/CO}^0 = -0,74$  V vs. NHE) décrites dans la littérature pour la réduction du CO<sub>2</sub> par des catalyseurs de type métalloporphyrines. Il est à noter que dans les mêmes conditions, la CV d'une solution ne contenant que le chlorure 1-benzyl-3-méthylimidazolium ne présente aucun courant catalytique (**Figure 2-4** gauche). L'ajout de quatre équivalents de chlorure 1-benzyl-3-méthylimidazolium à une solution contenant la

**FeTPP** sous CO<sub>2</sub> montre une diminution de l'intensité du courant de la vague catalytique en le comparant à celle de la **FeTPP** seule (**Figure 2-4** droite). Ainsi, l'activité catalytique accrue pour la réduction du CO<sub>2</sub> pour le catalyseur **Fe-4-Im** peut être clairement attribuée à une action synergique des bras incorporant les groupements méthylimidazoliums et de la porphyrine de Fer.

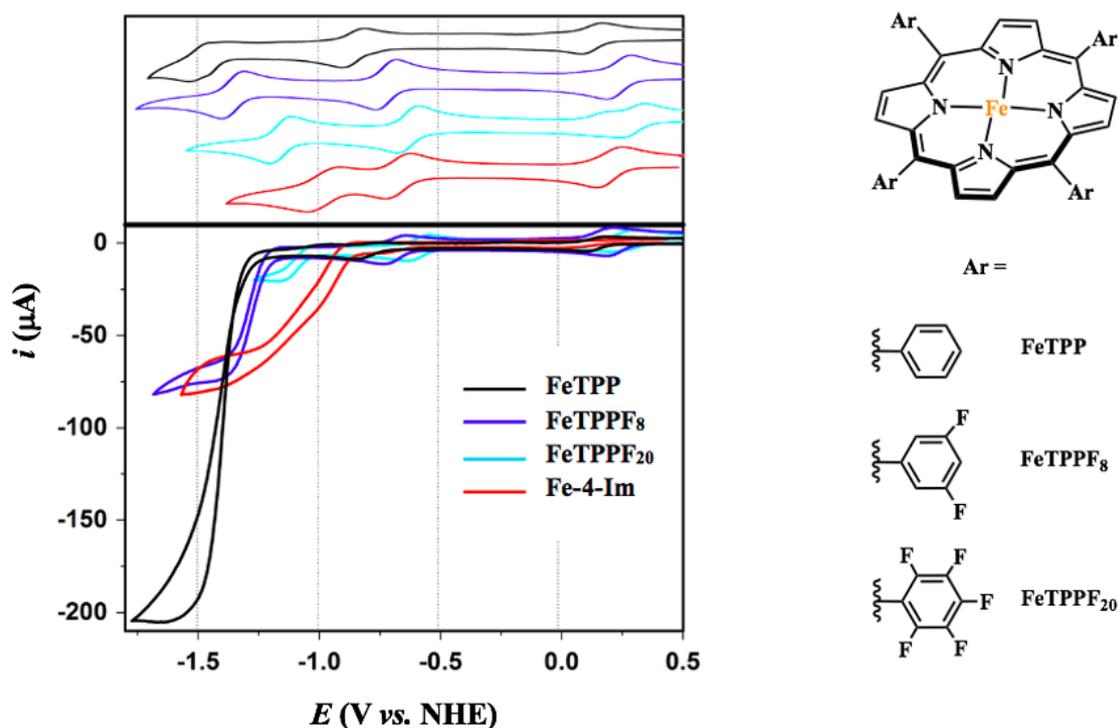


**Figure 2-4 :** CV d'une solution de 4 mM de chlorure 1-benzyl-3-méthylimidazolium dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (gris) et sous CO<sub>2</sub> (bleu) (gauche). CV d'une solution de 1 mM de **FeTPP** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère de CO<sub>2</sub> (noir), CV d'une solution de 4 mM de chlorure 1-benzyl-3-méthylimidazolium dans des conditions similaires en absence (bleu) et en présence de 1 mM de **FeTPP** (magenta) (droite).

Une stabilisation supplémentaire provenant des interactions de type liaison hydrogène avec les quatre fonctions amide sur les positions *ortho* des groupements aryles peut également participer dans une moindre mesure à l'augmentation de l'activité électrocatalytique observée, comme cela a été récemment reporté par le groupe de Chang.<sup>[98]</sup> Notre groupe a développé une porphyrine de Fer notée **FeTPPAm** incorporant quatre fonctions amide en  $\alpha\beta\alpha\beta$  et portant un cycle phényle avec deux groupements -CF<sub>3</sub> en tant que groupements électroattracteurs afin d'améliorer l'aptitude à la liaison hydrogène des fragments NH. Les interactions de type liaison hydrogène impliquant ces groupements amide engendrent une petite amélioration des propriétés électrocatalytiques qui se traduit par un faible écart vers le haut et vers la gauche dans la droite de *Iron-Law* (présentée dans le **chapitre 1**) par rapport à la **FeTPP**.

## 2.4.2 Étude comparative

Dans le but de faire une évaluation comparative du catalyseur **Fe-4-Im**, nous avons étudié dans des conditions expérimentales similaires les propriétés électrocatalytiques de la tétraphénylporphyrine de Fer non fonctionnalisée (**FeTPP**) ainsi que les dérivés **FeTPPF<sub>8</sub>** et **FeTPPF<sub>20</sub>** (**Figure 2-5**). Dans ces deux derniers composés, suivant l'approche classique pour réduire la surtension des porphyrines de Fer, les atomes de fluor ont été introduits à la périphérie des porphyrines de Fer comme groupements électroattracteurs. Les potentiels standard des complexes de Fer sont rassemblés dans le **tableau 2-1**. La première comparaison importante concerne le couple  $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ . Comme on peut le constater, à partir des dérivés de **FeTPP**, **FeTPPF<sub>8</sub>** et **FeTPPF<sub>20</sub>**, les potentiels de réduction se déplacent vers des valeurs positives, en accord avec l'effet électroattracteurs des groupements fluorés. Le potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{\text{III/II}}$  pour le catalyseur **Fe-4-Im** n'est pas affecté par la présence des quatre groupements méthylimidazoliums.



**Figure 2-5** : CV d'une solution 1 mM des catalyseurs **FeTPP**, **FeTPPF<sub>8</sub>**, **FeTPPF<sub>20</sub>** et **Fe-4-Im** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (en haut à gauche) et de CO<sub>2</sub> (en bas à gauche). Les structures des trois porphyrines de Fer de référence sont indiquées à droite.

La CV du catalyseur **Fe-4-Im** montre un déplacement d'environ 124 et 415 mV vers des potentiels plus positifs, par rapport à la **FeTPP**, pour la deuxième et la troisième vagues de réduction respectivement (**Figure 2-5** et **Tableau 2-1**). Comme nous pouvons le remarquer, la troisième vague est fortement plus affectée que celles de la **FeTPP** modifiée portant 8 (**FeTPPF<sub>8</sub>**) ou 20 (**FeTPPF<sub>20</sub>**) atomes de fluor comme groupements électroattracteurs (**Figure 2-5**).

Nous attribuons ce déplacement anodique significatif de ces deux dernières vagues à des interactions électrostatiques à travers l'espace entre la forme réduite dianionique de la porphyrine **Fe-4-Im** et les groupements méthylimidazoliums chargés positivement. En effet, les bras aryl-amide-aryle topologiquement préorganisés rapprochent les groupements méthylimidazoliums de la plateforme de la porphyrine et facilitent l'accumulation de charges. Les propriétés electrocatalytiques de l'ensemble des porphyrines de Fer ont été examinées en effectuant une CV sous une atmosphère de CO<sub>2</sub> dans la DMF / avec 10% d'eau utilisée ici comme source de protons. La **FeTPP** présente un courant catalytique à environ -1,43 V pour la réduction electrocatalytique du CO<sub>2</sub>. En introduisant 8 groupements fluor (**FeTPPF<sub>8</sub>**), la vague catalytique a lieu à une valeur plus positive  $E_{cat}^0 = -1,286$  V et avec 20 groupements fluor (**FeTPPF<sub>20</sub>**) nous observons un potentiel catalytique avec une valeur de 180 mV plus positive ( $E_{cat}^0 = -1,106$  V) que celle avec la **FeTPPF<sub>8</sub>**. L'introduction des groupements fluor nous a permis de déplacer anodiquement la surtension, mais en contrepartie l'intensité du courant catalytique a diminué en allant de la **FeTPP** vers la **FeTPPF<sub>8</sub>** vers la **FeTPPF<sub>20</sub>**. Ces potentiels  $E_{cat}^0$  suivent la loi proposée sur le Fer par Robert, Costentin et Savéant (voir ci-dessus **Chapitre 1**),<sup>[47]</sup> qui stipule que les gains de surtension se font au détriment d'une réaction plus lente, comme en témoigne le courant catalytique plus faible. Le catalyseur **Fe-4-Im** présente une vague catalytique à  $E_{cat}^0 = -0,988$  V vs. NHE, ce qui correspond à  $\eta = 248$  mV, même à cette faible surtension, le courant catalytique observé pour **Fe-4-Im** est comparable à celui du catalyseur **FeTPPF<sub>8</sub>** qui présente un potentiel catalytique  $E_{cat}^0$  plus négatif d'environ 118 mV.

|                            | $E$ (Fe <sup>III/II</sup> ) | $E$ (Fe <sup>II/I</sup> ) | $E$ (Fe <sup>I/0</sup> ) | $E^0_{cat}$ |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------|
| <b>FeTPP</b>               | 0,091                       | -0,857                    | -1,460                   | -1,434      |
| <b>FeTPPF<sub>8</sub></b>  | 0,191                       | -0,725                    | -1,329                   | -1,286      |
| <b>FeTPPF<sub>20</sub></b> | 0,252                       | -0,635                    | -1,138                   | -1,106      |
| <b>Fe-4-Im</b>             | 0,103                       | -0,733                    | -1,045                   | -0,988      |

**Tableau 2-1** : Potentiels redox et catalytiques (en V vs. NHE) pour la réduction du CO<sub>2</sub> des complexes **FeTPP**, **FeTPPF<sub>8</sub>**, **FeTPPF<sub>20</sub>** et **Fe-4-Im** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O.

### 2.4.3 Application de la méthode FOWA

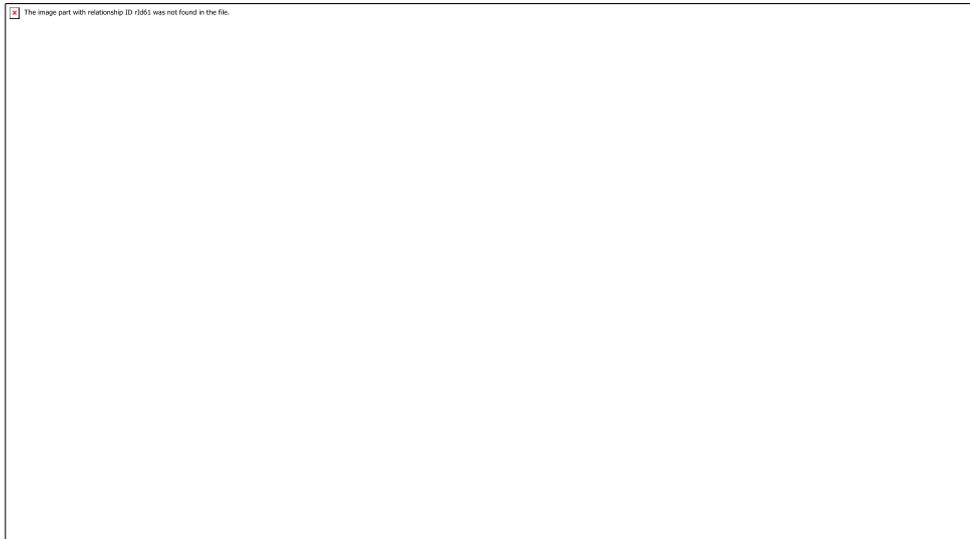
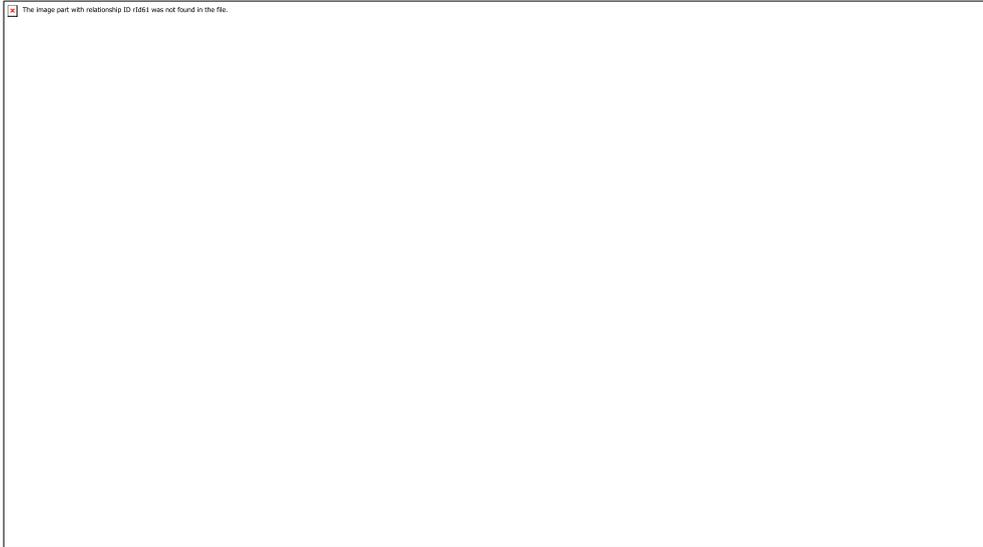
Dans le but de comparer les performances électrochimiques observées pour le catalyseur **Fe-4-Im**, les deux diagrammes introduits par Robert, Costentin et Savéant,<sup>[47,57,62,130,131]</sup> ont été dessinés pour les quatre complexes. Le premier est le diagramme de *Tafel* exprimant la fréquence de renouvellement électrochimique par rapport à la surtention ( $\eta$ ), et le second est le tracé de  $(RT \ln 10 / F) \log k_{cat}$  en fonction de  $E^0_{cat}$  qui illustre l'effet électronique du substituant de la porphyrine sur l'électrocatalyse et peut révéler une activation par des interactions à travers l'espace.

Dans la littérature deux méthodes sont utilisées pour appliquer FOWA, la différence entre ces deux méthodes est la manière de déterminer le potentiel catalytique  $E^0_{cat}$ . La première méthode consiste à considérer le potentiel à mi-hauteur de la vague catalytique ( $E^0_{cat} = E_{cat/2}$ ). Cette dernière méthode est appliquée quand la dernière vague en absence de CO<sub>2</sub> n'est pas réversible ou mal définie. La deuxième consiste à considérer la valeur à mi-vague du couple Fe<sup>I/0</sup> comme le potentiel catalytique ( $E^0_{cat} = E_{Fe^{I/0}}$ ). Cette méthode est utilisée dans le cas où la vague catalytique n'atteint pas un plateau sous CO<sub>2</sub> avec une troisième vague réversible en absence de CO<sub>2</sub>.

\* **1<sup>ère</sup> méthode utilisant  $E^0_{cat} = E_{cat/2}$**

Cette méthode consiste à utiliser  $E_{cat/2}$  qui correspond à la mi- vague catalytique. En effet, en traçant  $i/i_p^0$  par rapport à  $1/(1 + \exp[\frac{F}{RT}(E - E^0_{cat})])$  nous obtenons une ligne droite avec une pente =  $2.24 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} k_{cat} C^0_{cat}$  (**Figure 2-6**). À partir de cette pente, nous pouvons

déterminer  $k_{cat}$ , et par conséquent, déduire la valeur de  $TOF_{max}$  à partir des équations **1-1** et **1-2** (**Chapitre 1**).





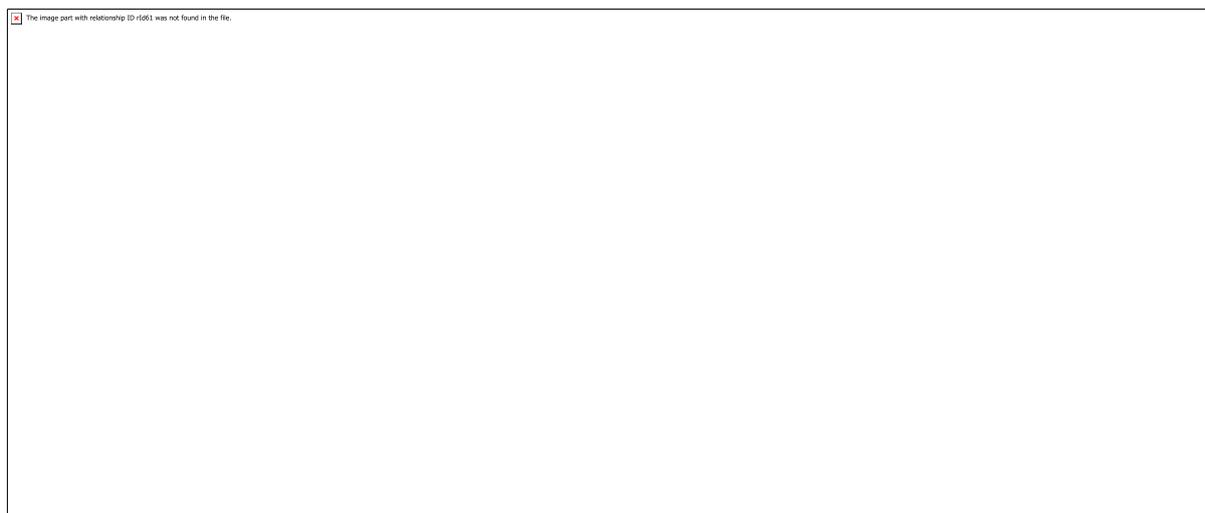
**Figure 2-6** : Présentation de la troisième vague des catalyseurs **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu), **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan), **FeTPP** (noir) et **Fe-4-Im** (rouge) à une concentration de 1 mM en présence de 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> sous CO<sub>2</sub> (0,23 M)  $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (gauche) et FOWA en utilisant

$$E_{cat}^0 = E_{cat/2} \text{ (droite).}$$

Prenons l'exemple de la **FeTPP**, avec cette première méthode  $E_{cat}^0 = -1,43 \text{ V vs. NHE}$ , nous obtenons une valeur de  $TOF_{max} = 1,05 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  et donc une valeur de  $\log TOF_{max} = 5,02$ .

En appliquant les valeurs de  $E_{cat}^0$  obtenues par la première méthode dans les équations décrites dans le **chapitre 1** (paragraphe 1.4.2), nous avons tracé les diagrammes de *Tafel* et *Iron-Law* comme le montre la **figure 2-7**.

Le complexe **Fe-4-Im** est bien le meilleur catalyseur, comme l'indique le déplacement significatif de sa courbe *Tafel* vers le côté supérieur gauche du diagramme (**Figure 2-7** gauche). Le catalyseur **Fe-4-Im** est également caractérisé par un écart en haut à gauche par rapport à la corrélation linéaire de  $(RT \ln 10 / F) \log k_{cat}$  vs.  $E_{cat}^0$ ,<sup>[47]</sup> définie par les catalyseurs de références comportant les groupements fluor (**Figure 2-7** droite).

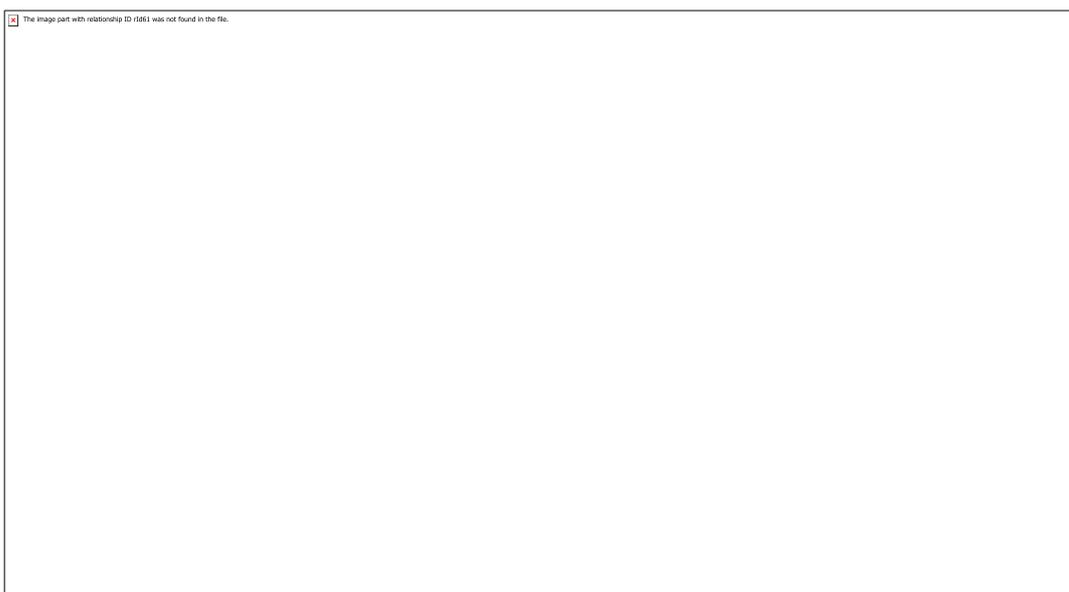
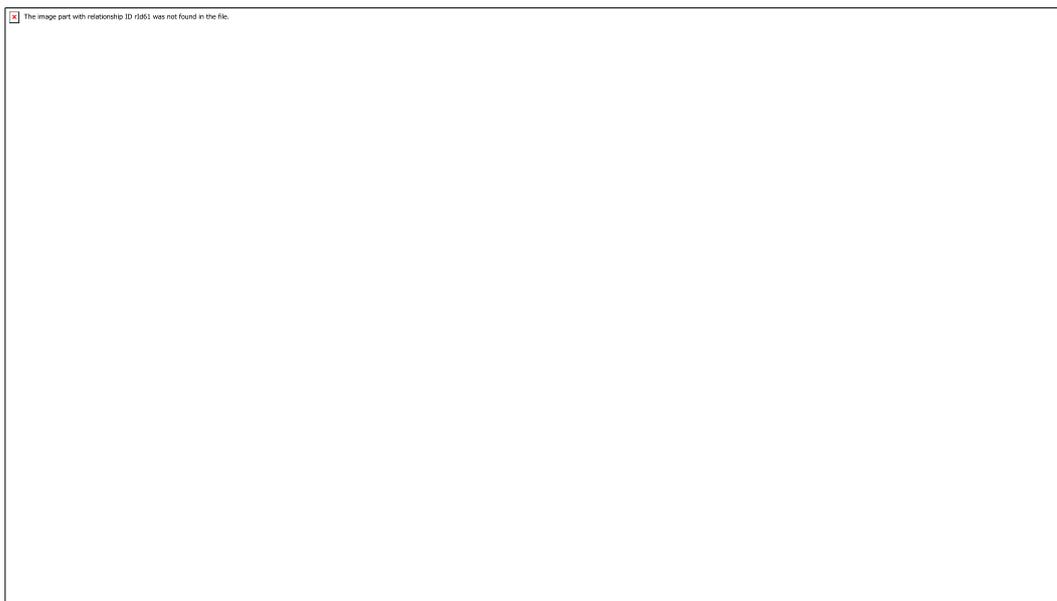


**Figure 2-7** : Tracé de *Tafel* de **FeTPP** (noir), **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu), **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan) et **Fe-4-Im** (rouge) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O (gauche) et le tracé de corrélation entre  $(RT \ln 10 / F) \log k_{cat}$  et  $E_{cat}^0$  (droite) en utilisant  $E_{cat}^0 = E_{cat}/2$ .

À partir de la **figure 2-7** droite, nous remarquons que notre catalyseur **Fe-4-Im** s'échappe de la droite de *Iron-Law* ce qui indique que d'autres effets sont mis en œuvre dans ce cas. Contrairement à la stratégie classique de modulation des propriétés catalytiques par des effets inductifs, l'activité catalytique accrue du catalyseur **Fe-4-Im** est probablement due à une interaction de type effet électrostatique à travers l'espace entre les groupements méthylimidazoliums et les intermédiaires catalytiques  $Fe^{II}-CO_2^{2-}$ .

\* **2<sup>ème</sup> méthode utilisant  $E_{cat}^0 = E_{Fe^I/0}$**

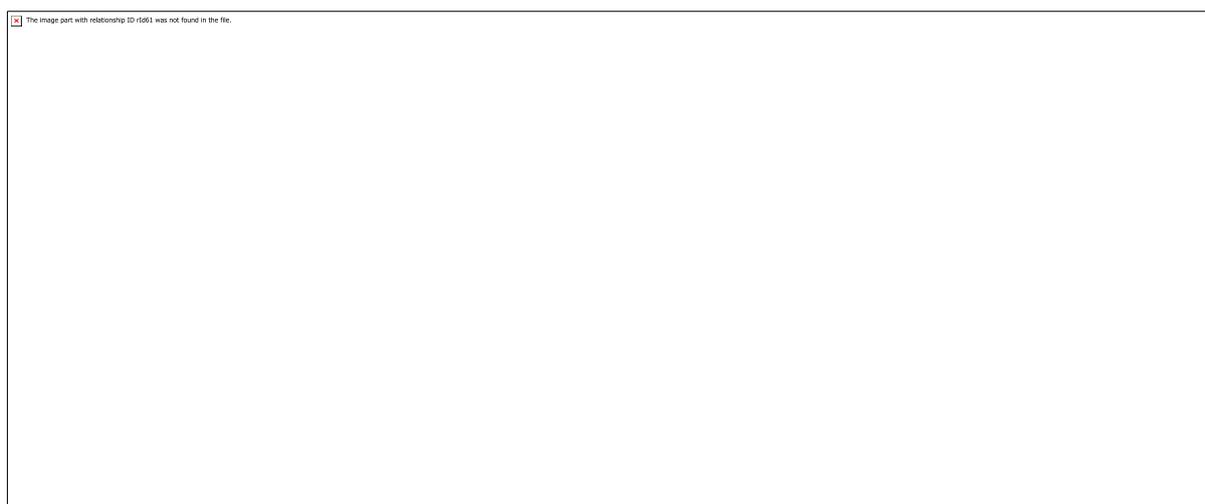
Nous utilisons cette fois-ci  $E_{cat}^0 = E_{Fe^I/Fe^0}$  pour tracer  $i/i_p^0$  par rapport à  $1/(1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (E - E_{cat}^0) \right])$  (**Figure 2-8**) afin de déterminer  $k_{cat}$  et  $TOF_{max}$  de la même façon que celle décrite dans la première méthode.



**Figure 2-8** : *FOWA* des catalyseurs **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu), **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan), **FeTPP** (noir) et **Fe-4-Im** (rouge) à une concentration de 1 mM en présence de 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> sous CO<sub>2</sub> (0,23 M)  $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $E_{cat}^0 = E_{Fe^I/Fe^0}$ .

Prenons le même exemple de catalyseur, la **FeTPP**, la valeur de  $E_{cat}^0$  est égale à -1,46 V vs. NHE avec cette deuxième méthode. Le calcul de FOWA donne lieu à une valeur de  $TOF_{max} = 5,02 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  et donc une valeur de  $\log TOF_{max} = 5,70$ .

Avec cette méthode, les diagrammes de *Tafel* et *Iron-Law* sont présentés dans la **figure 2-9**.



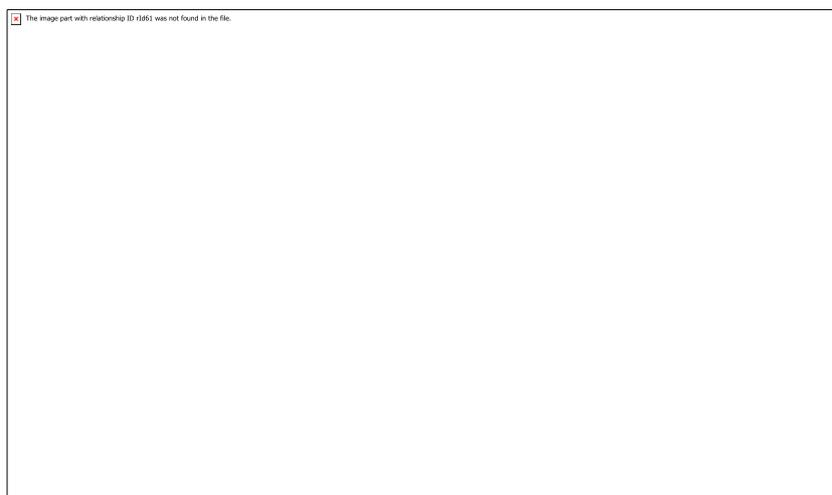
**Figure 2-9 :** Tracé de *Tafel* de **FeTPP** (noir), **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu), **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan) et **Fe-4-Im** (rouge) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O (gauche) et le tracé de corrélation entre  $(RT \ln 10 / F) \log k_{cat}$  et  $E_{cat}^0$  (droite) en utilisant  $E_{cat}^0 = E_{Fe^{I/0}}$ .

L'analyse des diagrammes des deux méthodes utilisées ci-dessus montre que dans les deux cas le catalyseur **Fe-4-Im** est un meilleur catalyseur qui peut réduire le CO<sub>2</sub> avec une petite surtension ( $\eta = 248 \text{ mV}$ ) tout en gardant une activité catalytique importante avec une valeur de *TOF* élevée ( $TOF_{max} = 1,05 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  en utilisant la première méthode et  $TOF_{max} = 5,02 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  en utilisant la deuxième méthode).

#### 2.4.4 Constante d'association du CO<sub>2</sub>

Les étapes d'association du CO<sub>2</sub> et de transfert de protons sont en général les deux principaux processus qui contribuent de manière significative à l'étape cinétiquement déterminante de la réaction, car les processus de transfert d'électrons sont considérés comme étant rapides au potentiel auquel la réaction électrocatalytique est réalisée. Un schéma mécanistique simplifié d'une réaction en catalyse moléculaire homogène par la porphyrine de

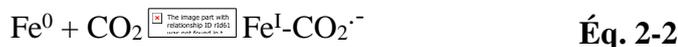
Fer est présenté dans le **schéma 2-8**. En effet, comme cela avait été décrit dans le premier chapitre, la première étape de ce mécanisme est la génération de l'espèce catalytiquement active  $Fe^0$ . Il a été proposé que la réaction passe par l'adduit dissymétrique du  $Fe^I$ , stabilisé par un donneur de liaison hydrogène, plutôt que par l'adduit symétrique du  $Fe^{II}$ . Elle est ensuite suivie d'une étape concertée de protonation et de transfert d'électrons intramoléculaire, permettant le clivage de la liaison C-O pour former l'adduit intermédiaire  $Fe^{II}$ -CO qui sera réduit au voisinage de l'électrode par  $Fe^0$ .  $Fe^{II}$ -CO va se dissocier et libérer le CO tout en formant la  $Fe^I$ .



**Schéma 2-8** : Mécanisme proposé pour la réduction catalytique du  $CO_2$  par la **FeTPP** en présence d'un acide Bronsted (AH).

La constante d'association du  $CO_2$  ( $K_{CO_2}$ ) à la forme active, c'est-à-dire l'état formel  $Fe^0$  des dérivés de la porphyrine de Fer, a été estimée en enregistrant les réponses CV dans la DMF anhydre saturée en  $CO_2$  et en absence d'une source de protons qui empêche toute activité catalytique. Comme le montre la **figure 2-10**, le voltammogramme noir représente la réponse voltamétrique de la **Fe-4-Im** dans la DMF anhydre saturée en argon et la courbe rouge est le voltammogramme cyclique d'une solution du même catalyseur saturée en  $CO_2$ . Ce dernier montre un léger déplacement anodique de la troisième vague et à partir de l'analyse de cette vague on peut calculer la valeur de la constante d'association du  $CO_2$  en utilisant les équations rapportées dans la littérature.<sup>[98,132,133]</sup> Pour une vague réversible la constante d'association du  $CO_2$  ( $K_{CO_2}$  exprimée en  $M^{-1}$ ) est déterminée à partir de la méthode proposée par Ingle,<sup>[98,132,133]</sup> comme le montre l'équation ci-dessous (**Éq. 2-3**). Des calculs similaires ont été faites pour les

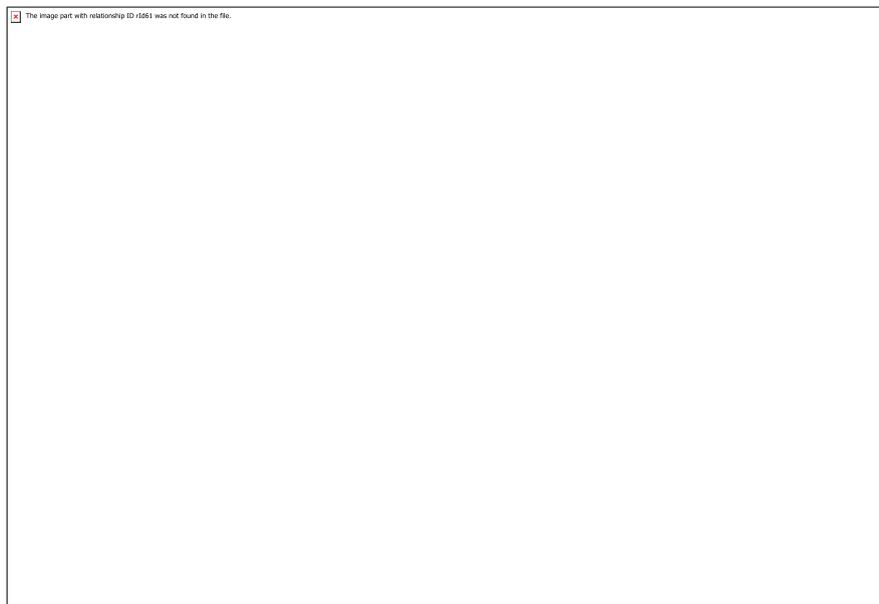
catalyseurs **FeTPP**, **FeTPPF<sub>8</sub>** et **FeTPPF<sub>20</sub>** avec une vitesse de balayage de 1 V/s qui permet d'atteindre une cinétique réversible (Voir partie expérimentale).



$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (1 + K[\text{CO}_2]) \quad \text{Éq. 2-3}$$

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans la DMF à 25 °C est de 0,23 M.<sup>[41]</sup>

La constante d'association du CO<sub>2</sub> obtenue pour la **Fe-4-Im** est plus élevée (14,29 M<sup>-1</sup>) que celle de la **FeTPP** non fonctionnalisée (0,92 M<sup>-1</sup>). L'amélioration du processus de la capture du CO<sub>2</sub> dans cette porphyrine de Fer modifiée peut être considérée comme un effet synergique entre les groupements cationiques méthylimidazoliums stabilisant l'adduit anionique du CO<sub>2</sub><sup>·-</sup> et l'aptitude des groupements amide à établir des liaisons hydrogène.<sup>[98,99,102]</sup>



**Figure 2-10** : CV du catalyseur **Fe-4-Im** dans la DMF anhydre saturée en argon (noir) et en CO<sub>2</sub> (rouge) à une vitesse de balayage de 1 V/s.

### 2.4.5 Effet cinétique isotopique (Kinetic Isotope Effect : KIE)

Le remplacement des molécules H<sub>2</sub>O par D<sub>2</sub>O induit a priori une cinétique plus lente pour un mécanisme CPET. La barrière sous laquelle le proton doit passer par effet tunnel est donc plus grande en raison de sa masse plus importante. Cet effet, appelé effet cinétique isotopique, est observé si la réaction est non adiabatique. En effet, le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de deutérium peut amener une baisse de la vitesse de la réaction si l'étape cinétiquement déterminante met en jeu une rupture entre l'hydrogène et un autre atome. Alors si la vitesse de réaction est modifiée, donc l'étape cinétiquement déterminante comporte la rupture d'une liaison entre un hydrogène et un autre atome.

Les deux étapes de protonation qui suivent l'étape d'association du CO<sub>2</sub> sont souvent considérées comme l'étape limitante dans la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> par les porphyrines de Fer.<sup>[52,54]</sup> L'expression de KIE est le rapport de la constante de vitesse en présence de l'eau par la constante de vitesse en présence de l'eau deutérée. Les valeurs sont résumées dans le **tableau 2-2**.

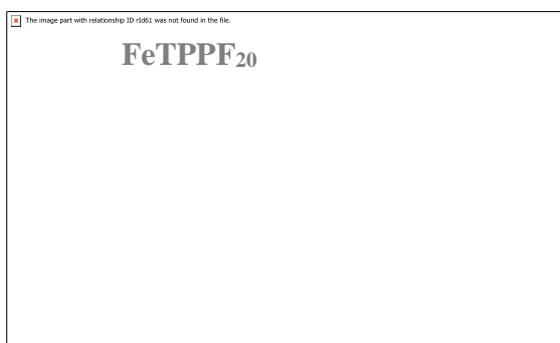
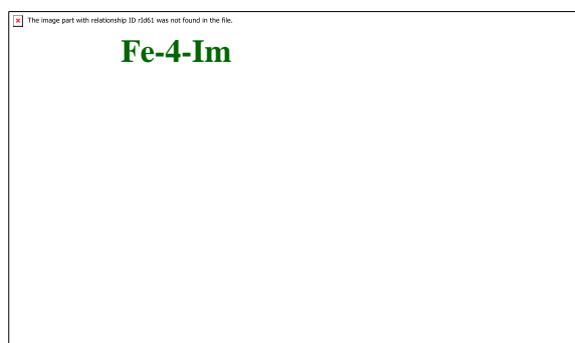
Le  $KIE = k_{cat,H_2O} / k_{cat,D_2O}$  a été mesuré pour chacune des porphyrines en utilisant différentes concentrations de H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O comme source de protons ou de deutérium, en utilisant la méthode *FOWA* pour déterminer la valeur de  $k_{cat,H_2O}$  et  $k_{cat,D_2O}$  (Voir partie expérimentale pour les différents CV). Des tracés de *logTOF* en fonction des différentes concentrations pour les différentes porphyrines sont représentés dans la **figure 2-11**.

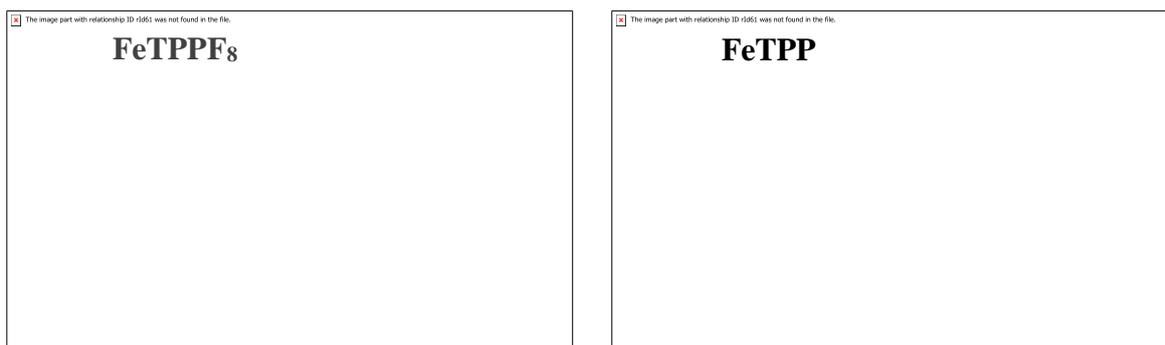
Un KIE supérieur à 1 a été mesuré pour la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> par **FeTPP**, **FeTPPF<sub>8</sub>** et **FeTPPF<sub>20</sub>** indiquant que le transfert de protons est impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante du processus.

Cependant, la **Fe-4-Im** a montré un KIE primaire inverse de 0,43. Ce résultat indique peut-être que pour la dérivée **Fe-4-Im**, un pré-équilibre précédant l'étape de protonation cinétiquement déterminante a une contribution significative à la cinétique globale de la réaction.

| Catalyst                   | [H <sub>2</sub> O] ou [D <sub>2</sub> O] /M | $k_{\text{cat, H}_2\text{O}} / \text{s}^{-1}$ | $k_{\text{cat, D}_2\text{O}} / \text{s}^{-1}$ | KIE  |
|----------------------------|---|---|---|------|
| <b>Fe-4-Im</b>             | 1.11  | $7.58 \times 10^0$                            | $1.83 \times 10^1$                            | 0.41 |
|                            | 2.22  | $2.63 \times 10^1$                            | $5.49 \times 10^1$                            | 0.48 |
|                            | 3.33  | $7.87 \times 10^1$                            | $1.81 \times 10^2$                            | 0.43 |
|                            | 4.44  | $1.67 \times 10^2$                            | $3.31 \times 10^2$                            | 0.50 |
|                            | 5.55  | $3.10 \times 10^2$                            | $1.01 \times 10^3$                            | 0.31 |
| <b>FeTPPF<sub>20</sub></b> | 1.11  | $2.91 \times 10^0$                            | $2.69 \times 10^0$                            | 1.08 |
|                            | 2.22  | $4.15 \times 10^0$                            | $3.57 \times 10^0$                            | 1.16 |
|                            | 3.33  | $6.20 \times 10^0$                            | $5.25 \times 10^0$                            | 1.18 |
|                            | 4.44  | $9.43 \times 10^0$                            | $7.82 \times 10^0$                            | 1.20 |
|                            | 5.55  | $1.61 \times 10^1$                            | $1.19 \times 10^1$                            | 1.35 |
| <b>FeTPPF<sub>8</sub></b>  | 1.11  | $7.12 \times 10^0$                            | $5.68 \times 10^0$                            | 1.25 |
|                            | 2.22  | $1.83 \times 10^1$                            | $1.41 \times 10^1$                            | 1.30 |
|                            | 3.33  | $4.30 \times 10^1$                            | $3.40 \times 10^1$                            | 1.26 |
|                            | 4.44  | $8.55 \times 10^1$                            | $6.40 \times 10^1$                            | 1.34 |
|                            | 5.55  | $1.45 \times 10^2$                            | $1.19 \times 10^2$                            | 1.22 |
| <b>FeTPP</b>               | 1.11  | $1.65 \times 10^2$                            | $3.96 \times 10^1$                            | 4.18 |
|                            | 2.22  | $2.43 \times 10^2$                            | $1.30 \times 10^2$                            | 1.87 |
|                            | 3.33  | $9.61 \times 10^2$                            | $5.45 \times 10^2$                            | 1.76 |
|                            | 4.44  | $5.13 \times 10^3$                            | $2.85 \times 10^3$                            | 1.80 |
|                            | 5.55  | $3.50 \times 10^4$                            | $1.06 \times 10^4$                            | 3.30 |

**Tableau 2-2 :** Constantes de vitesse catalytique calculées à partir de l'analyse du pied de la vague des voltammogrammes cycliques des complexes utilisant H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O comme source de protons à des concentrations variables, et le KIE correspondant.





**Figure 2-11** : Tracé du  $\log TOF$  en fonction de la concentration pour **Fe-4-Im** (vert), **FeTPPF<sub>20</sub>** (gris), **FeTPPF<sub>8</sub>** (gris foncé) et **FeTPP** (noir) dans une DMF saturée en CO<sub>2</sub> utilisant H<sub>2</sub>O (coloré) ou D<sub>2</sub>O (gris clair) comme source de protons.

La plupart des études électrocatalytiques ont été réalisées dans des solvants organiques en présence d'un donneur de protons sacrificiel (TFE). Or, la nature tétracationique de la **Fe-4-Im** le rend soluble dans l'eau, ce qui nous a poussé à envisager ses performances catalytiques pour la réduction du CO<sub>2</sub> dans l'eau, en tant que solvant et source de protons propre.

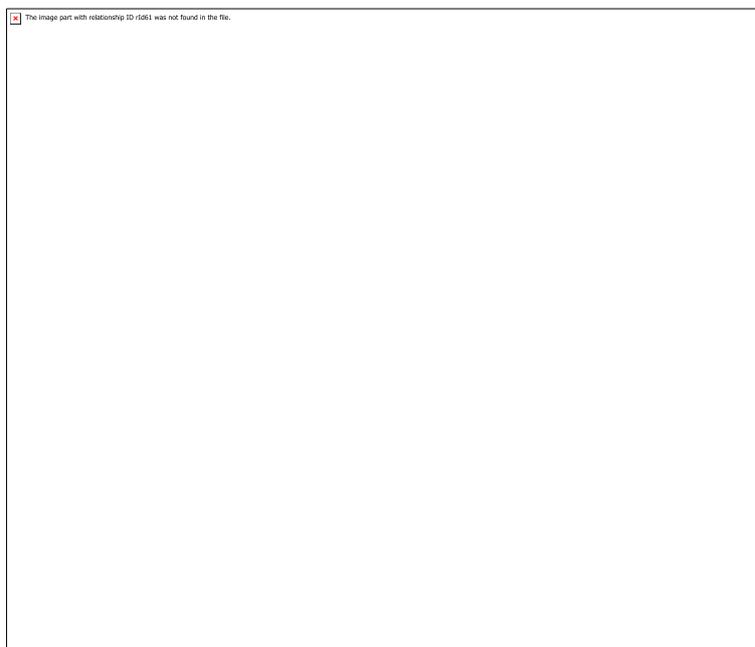
## 2.5 Réduction du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux

### 2.5.1 Évaluation des propriétés catalytiques par voltammétrie cyclique

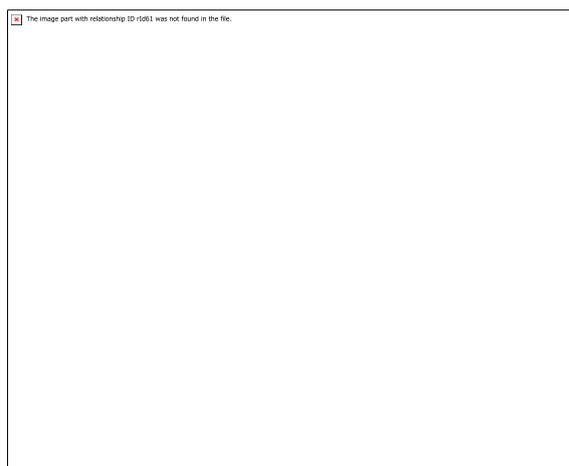
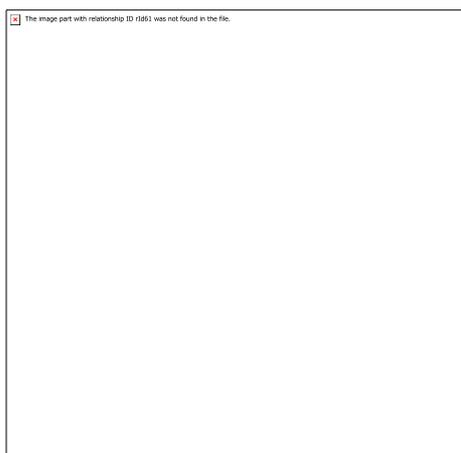
La CV du composé **Fe-4-Im** dans l'eau sous atmosphère d'argon contenant 0,1 M de chlorure de potassium (KCl) montre trois vagues d'oxydoréduction similaires à celles observées dans la DMF (**Tableau 2-1**). Cependant, même si le CO<sub>2</sub> est moins soluble dans l'eau (0,033 M) que dans la DMF (0,23 M), la CV montre une intensité de courant catalytique beaucoup plus élevée pour la réduction du CO<sub>2</sub> que celle dans la DMF à une faible valeur de potentiel catalytique ( $E_{cat}^0 = -1,018$  V vs. NHE) (**Figure 2-12**). Pour expliquer cette activité catalytique plus élevée dans l'eau, nous devons prendre en considération le principal intermédiaire proposé pour la réduction du CO<sub>2</sub> par les porphyrines de Fer, qui est [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>].  
[47,52,134]

Comme décrit précédemment, l'amélioration de l'activité catalytique du catalyseur **Fe-4-Im** déjà observé dans la DMF, peut être attribuée à la stabilisation de l'intermédiaire réactionnel par des interactions Coulombiennes avec les charges positives des groupements méthylimidazoliums. Dans l'eau, ayant une permittivité relative plus élevée ( $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) = 78,4$ )

que la DMF ( $\epsilon_r(\text{DMF}) = 36,7$ ),<sup>[135]</sup> le degré de dissociation des unités du liquide ionique (méthylimidazolium<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) est plus élevé que dans la DMF,<sup>[136]</sup> (**Schéma 2-9**) ce qui conduit à une meilleure stabilisation de l'adduit [Fe-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>] par des interactions plus fortes avec les charges positives des groupements méthylimidazoliums plus "libres".



**Figure 2-12** : CV d'une solution de 0,5 mM du **FeTPP** (noir) et **Fe-4-Im** (magenta) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> et CV de 0,5 mM solution de **Fe-4-Im** dans de l'eau contenant 0,1 M de KCl (rouge) à 25 °C sous une atmosphère de CO<sub>2</sub>.

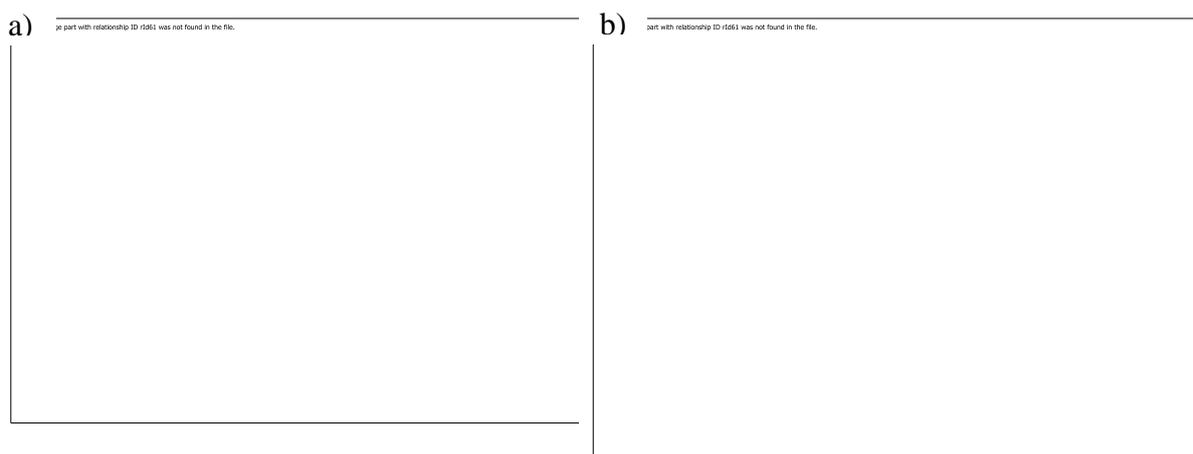


**Schéma 2-9** : Schéma représentatif de la dissociation des unités du liquide ionique (méthylimidazolium<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) dans la DMF (gauche) et dans l'eau (droite).

## 2.5.2 Évaluation des propriétés catalytiques par électrolyse préparative

La sélectivité et la performance du catalyseur **Fe-4-Im** pour la réduction du CO<sub>2</sub> dans l'eau a été examinée par électrolyse préparative couplée à la chromatographie en phase gazeuse. L'électrolyse a été réalisée dans une eau saturée en CO<sub>2</sub> (0,23 M) en présence d'électrolyte support (0,1 M KCl). Une tige de carbone vitreux a été utilisée comme électrode de travail, une grille en titane comme contre-électrode et une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl) comme référence. La cellule électrochimique est décrite dans la partie expérimentale.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse pendant l'électrolyse permet d'identifier et de quantifier les produits gazeux formés. L'analyse des produits au cours de l'expérience chrono-ampérométrique a été réalisée en prélevant 50 µL du gaz dans l'espace mort de la cellule du compartiment de l'électrode de travail et en les injectant dans le chromatographe.



**Figure 2-13 :** a) Courant catalytique pendant l'électrolyse en fonction du temps pour le catalyseur **Fe-4-Im** dans une eau saturée en CO<sub>2</sub> avec 0,1 M de KCl à  $E_{\text{électrolyse}} = - 0,948 \text{ V vs. NHE}$  b) Tracé d'évolution du CO et du rendement faradique correspondant au cours des expériences d'électrolyse à 25 °C sous une atmosphère de CO<sub>2</sub>.

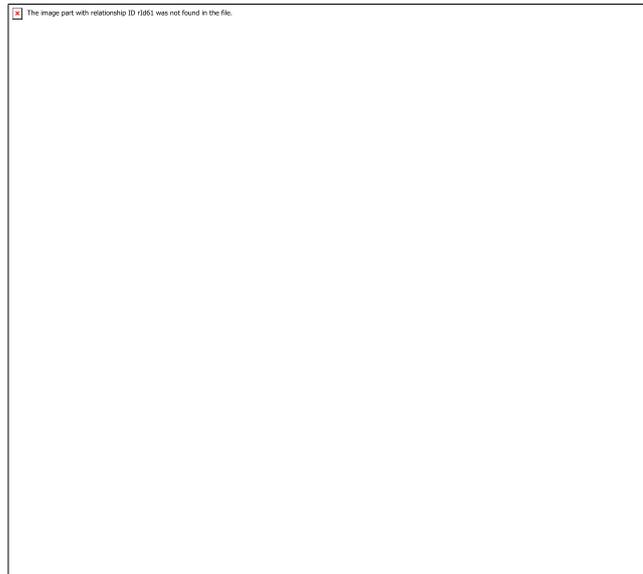
Comme le montre la **figure 2-13**, 2 heures d'électrolyse à  $E_{\text{électrolyse}} = - 0,948 \text{ V vs. NHE}$ , qui correspond à une surtension de 418 mV ( $E_{\text{CO}_2/\text{CO}}^0 = - 0,53 \text{ V vs. NHE}$  dans H<sub>2</sub>O), et une densité de courant de 1,06 mA cm<sup>2</sup>, ont conduit à la formation exclusive de CO avec un rendement faradique de 91 %. En considérant un processus à deux électrons pour la réduction du CO<sub>2</sub> en CO, le rendement faradique a été calculé à partir de l'équation suivante :

$$FE = \frac{Q_{exp}}{Q_{theo}} = \frac{2 * F * mol\ CO}{Q_{theo}} \quad \text{Éq. 2-4}$$

Où  $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ , mol CO est la quantité de CO détectée par Chromatographie en phase gazeuse et  $Q_{theo}$  est la charge totale passée, calculée en intégrant la courbe courant / temps.

Le coefficient de diffusion du catalyseur **Fe-4-Im** a été déterminé en traçant le courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, en suivant l'équation de Randles-Sevcik (**Figure 2-14**).

$$i_p = 0,4463nFAC \left( \frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Éq. 2-5}$$



**Figure 2-14** : CV des premières vagues d'une solution 1 mM du catalyseur **Fe-4-Im** à différentes vitesses de balayage dans l'eau contenant 0,1 M de KCl sous atmosphère d'argon. L'encadré montre le courant de diffusion du pic (première vague de réduction) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Les paramètres qui ont été utilisés sont les suivants :  
 $n$  (électron transféré) = 1,  $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ ,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $A = 0,07065 \text{ cm}^2$  (électrode en carbone vitreux d'un diamètre de 3 mm),  $C = 1 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ . Le coefficient de diffusion calculé du catalyseur **Fe-4-Im** dans l'eau (0,1 M KCl) est de  $2,64 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

L'électrolyse est décrite par l'équation :<sup>[60,62,137]</sup>

$$\frac{i}{FA} = \frac{C_{cat}^0 \sqrt{2k_{cat}D_{cat}}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{electrolyse} - E_{1/2})\right]} \quad \text{Éq. 2-6}$$

$$k_{cat} = \frac{i^2 \left[1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{electrolyse} - E_{1/2})\right]\right]^2}{2F^2 A^2 C_{cat}^0{}^2 D_{cat}} = 2,44 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \quad \text{Éq. 2-7}$$

$$TOF = \frac{k_{cat}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{electrolyse} - E_{1/2})\right]} = 14986 \text{ s}^{-1} \quad \text{Éq. 2-8}$$

$$TON = TOF \times t = 1,08 \times 10^8 \quad \text{Éq. 2-9}$$

Il faut noter que les valeurs de ces paramètres électrocatalytiques obtenus dans l'eau comme solvant et donneur de protons sont supérieures à celles rapportées pour la **FeTPP** ( $TOF = 190 \text{ s}^{-1}$  et  $TON = 27,4 \times 10^5$ ) dans la DMF avec 1 M de tétrafluoroéthanol comme source de protons et 0,3 M de liquide ionique de type méthylimidazolium à une surtension de 870 mV.<sup>[117]</sup>

## 2.6 Conclusion

En conclusion, nous avons réussi à synthétiser un nouveau catalyseur efficace et sélectif pour la réduction du CO<sub>2</sub> en CO, en introduisant des groupements de type méthylimidazolium à la périphérie d'une porphyrine de Fer nommée **Fe-4-Im** pour établir un environnement liquide ionique préorganisé autour du centre métallique. Après analyse des propriétés électrocatalytiques de ce nouveau catalyseur par voltammétrie cyclique et en utilisant la méthode *FOWA*, nous avons pu conclure que cette modification a conduit non seulement à une diminution de la surtension de la réaction de la réduction du CO<sub>2</sub> qui est une des plus petites surtensions rapportées dans la littérature, mais aussi à une amélioration des valeurs de *TOF* et *TON* dans un solvant organique en présence de 10% d'eau. Afin de mettre en évidence l'importance de la préorganisation des bras incorporant les groupements méthylimidazoliums à la périphérie de la porphyrine **Fe-4-Im**, nous avons réalisé la voltammétrie cyclique d'un mélange bimoléculaire où un liquide ionique (méthylimidazolium) a été ajouté au catalyseur de référence (**FeTPP**). La CV n'a montré aucune modification significative de l'activité électrocatalytique par rapport à la **FeTPP** seule.

La nature tétracationique de **Fe-4-Im** le rend soluble dans l'eau qui est un solvant et une source de protons propre. Une étude électrochimique de ce catalyseur dans l'eau a montré que son activité électrocatalytique était beaucoup plus importante que celle observée dans le solvant organique avec des fréquences de renouvellement plus élevées.

L'électrolyse préparative qui nous permet d'identifier la nature des produits obtenus lors de la réduction du CO<sub>2</sub> dans l'eau a montré une excellente sélectivité pour la production de CO à faible surtension.

Ces résultats renforcent donc la stratégie selon laquelle la conception et la manipulation minutieuses de la seconde sphère de coordination, dans ce cas particulier des interactions électrostatiques à travers l'espace, peut améliorer significativement la réduction du CO<sub>2</sub> en CO par les porphyrines de Fer.



---

*Chapitre 3 : Étude de l'influence de  
la nature des groupements  
cationiques sur la catalyse de  
réduction du CO<sub>2</sub>*

---



### 3.1 Introduction et objectifs

La synthèse d'un nouveau catalyseur intégrant quatre groupements méthylimidazoliums dans la seconde sphère de coordination de la porphyrine de Fer a montré une amélioration de l'activité catalytique avec une diminution de la surtension. Ceci a été attribué à des interactions électrostatiques à travers l'espace entre la forme réduite dianionique de la porphyrine de Fer et les groupements méthylimidazoliums chargés positivement. Ce catalyseur a montré également une excellente sélectivité pour la production de CO dans l'eau avec un rendement faradique de 91 %.

Ce travail a été réalisé avec un catalyseur incorporant des groupements cationiques dans la seconde sphère de coordination sur la position *ortho* des groupements méso-aryle de la porphyrine dans des systèmes entièrement substitués avec une symétrie  $C_4$ . La position *ortho* a été choisie pour placer ces groupements au-dessus du centre métallique où les interactions avec un intermédiaire réactionnel  $Fe-CO_2^-$  sont censées avoir lieu. Afin de comprendre la nature de ces interactions électrostatiques entre les charges positives et le substrat, plusieurs modifications ont été effectuées. Dans un premier temps, nous avons modifié le type des groupements cationiques en incorporant premièrement des groupements triméthyl-alkyl-ammoniums à la place des méthylimidazoliums afin d'examiner l'effet de la nature de ces derniers sur la catalyse de réduction du  $CO_2$ . Puis, afin d'étudier l'effet de la taille du groupement portant la charge positive sur la réduction du  $CO_2$  des groupements triéthyl-alkyl-ammoniums ont été incorporés à la périphérie de la porphyrine.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du changement de la topologie de ces charges positives en les mettant d'un côté et de l'autre du plan de la porphyrine, c'est-à-dire, en géométrie  $\alpha\beta\alpha\beta$  afin de conférer deux faces chimiques similaires de part et d'autre de la plateforme de la porphyrine.

A la fin de ce chapitre, nous avons étudié l'effet du changement de contre-anion. Comme la modification du type des groupements cationiques a eu un effet sur l'activité catalytique de la réduction du  $CO_2$ , nous avons également voulu examiner si le type du contre-anion aura aussi un effet sur la catalyse.

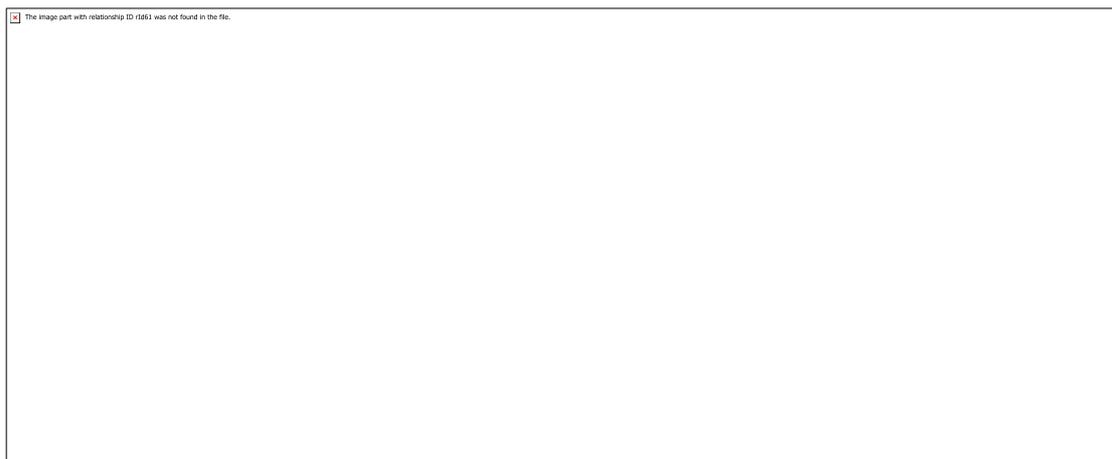
## 3.2 Nouveaux catalyseurs pour la réduction du CO<sub>2</sub>

### 3.2.1 Catalyseur comportant des groupements triméthyl-alkyl-ammoniums

#### 3.2.1.1 Synthèse du catalyseur Fe-4-NMe<sub>3</sub>

Afin d'étudier l'effet du changement du type de liquide ionique sur la réduction du CO<sub>2</sub>, nous avons préparé un analogue du catalyseur **Fe-4-Im** pour les groupements méthylimidazoliums qui ont été remplacés par des groupements triméthyl-alkyl-ammoniums.

Pour préparer le catalyseur **Fe-4-NMe<sub>3</sub>**, nous avons suivi la même méthode de synthèse que celle utilisée dans le **chapitre 2** pour le catalyseur de référence **Fe-4-Im**. Le changement a été fait dans la dernière étape en introduisant des groupements triméthyl-alkyl-ammoniums sur la porphyrine **4** (**Schéma 3-1**) afin d'obtenir le nouveau catalyseur **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** avec un rendement de 94%. Le complexe obtenu a été caractérisé par spectrométrie de masse haute résolution et par UV-vis.



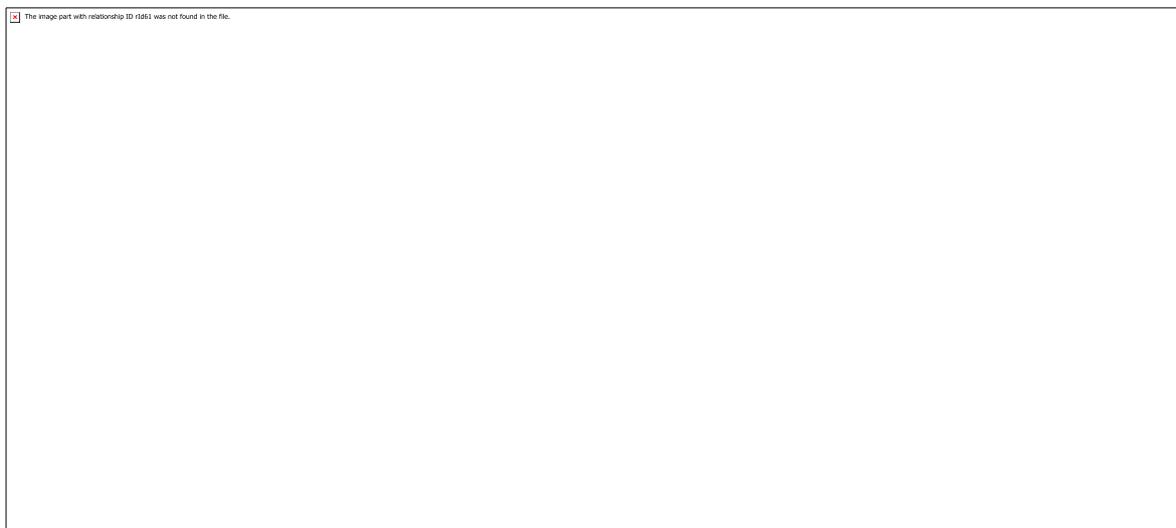
**Schéma 3-1** : Voies de synthèse de la porphyrine **Fe-4-NMe<sub>3</sub>**.

Afin d'examiner les propriétés électrochimiques de ce catalyseur ainsi que son activité catalytique vis-à-vis la réduction du CO<sub>2</sub> nous avons étudié sa voltammétrie cyclique dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O.

#### 3.2.1.2 Propriétés électrochimiques de Fe-4-NMe<sub>3</sub> dans la DMF

Sous atmosphère d'argon, la CV du complexe **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** présente, comme toutes les porphyrines de Fer précédemment étudiées, trois vagues d'oxydoréduction réversibles correspondantes à la réduction du Fe<sup>III</sup> au Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>I</sup> et puis Fe<sup>0</sup> (**Figure 3-1**). Sous CO<sub>2</sub>, dans les

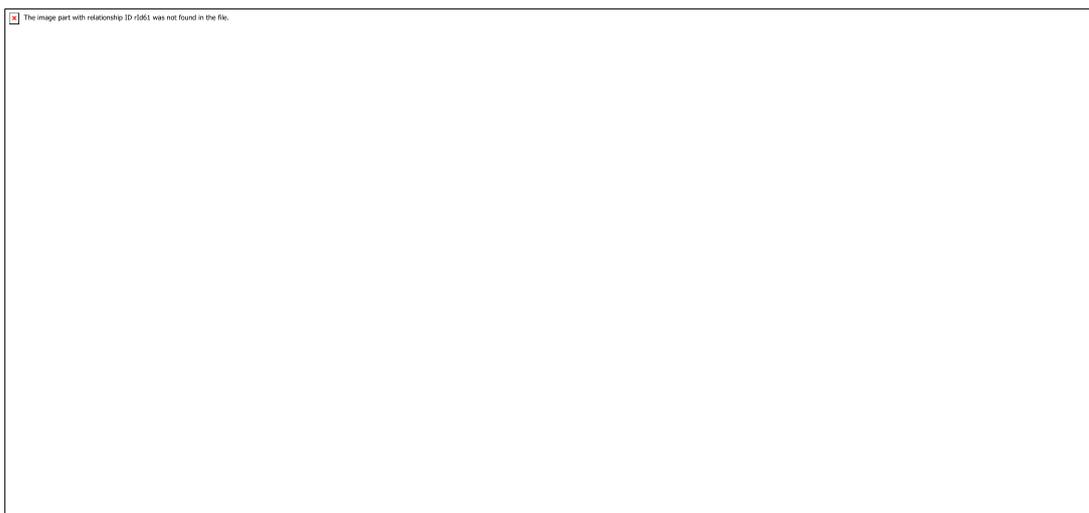
mêmes conditions que celles enregistrées sous argon, le voltammogramme montre une augmentation de l'intensité du courant de la troisième vague, qui est responsable de la catalyse de réduction du CO<sub>2</sub> à  $E_{cat}^0 = -1,014 \text{ V vs. NHE}$  (**Figure 3-1**).



**Figure 3-1** : CV d'une solution de 1 mM du catalyseur **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et de CO<sub>2</sub> (droite).

En comparant les deux CV de **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et **Fe-4-Im** (**Figure 3-2**), la première observation est que le potentiel de la vague Fe<sup>I/0</sup> de **Fe-4-NMe<sub>3</sub>**, sous atmosphère d'argon, est décalée cathodiquement par rapport à **Fe-4-Im** ( $E_{cat}^0 = -1,014 \text{ V vs. NHE}$  pour **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et  $E_{cat}^0 = -0,988 \text{ V vs. NHE}$  pour **Fe-4-Im**).

La deuxième observation est que, sous CO<sub>2</sub>, le courant de la vague catalytique du nouveau catalyseur **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** a une intensité légèrement plus élevée que celle de **Fe-4-Im**. On peut donc considérer que, comme dans le cas de **Fe-4-Im**, il y a des interactions électrostatiques à travers l'espace stabilisantes entre les groupements triméthyl-alkyl-ammoniums chargés positivement et l'intermédiaire réactionnel [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>] chargé négativement.



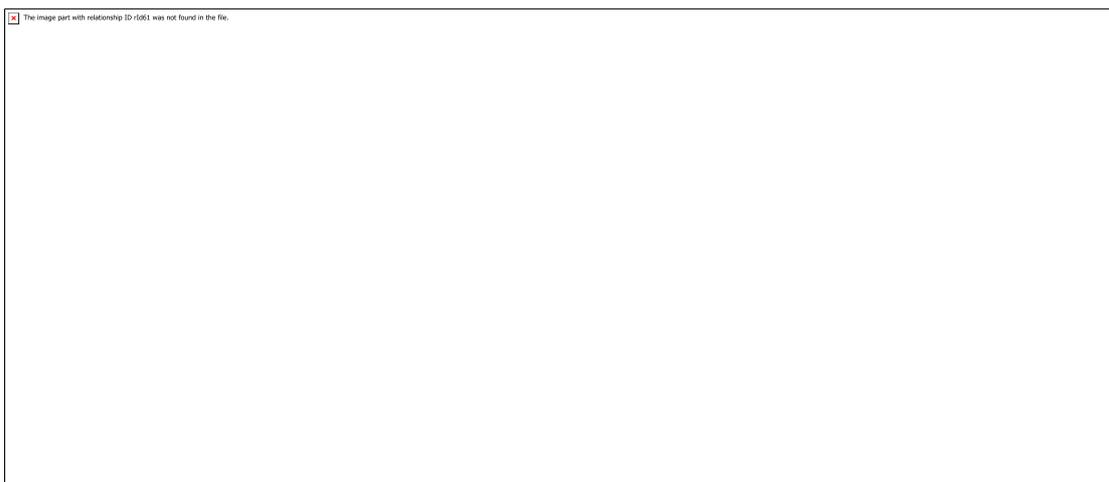
**Figure 3-2 :** CV d'une solution de 1mM du **Fe-4-Im** (rouge), **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** (magenta) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et sous CO<sub>2</sub> (droite).

Ce résultat ouvre donc la voie à l'élaboration d'un nouveau catalyseur incorporant un autre type de groupement cationique et qui pourrait être un catalyseur encore plus efficace. Nous avons donc pensé à incorporer des groupements encore plus volumineux et plus encombré de type triéthyl-alkyl-ammoniums pour examiner leurs effets sur la réduction du CO<sub>2</sub>.

### 3.2.2 Catalyseurs comportant des groupements triéthyl-alkyl-ammoniums

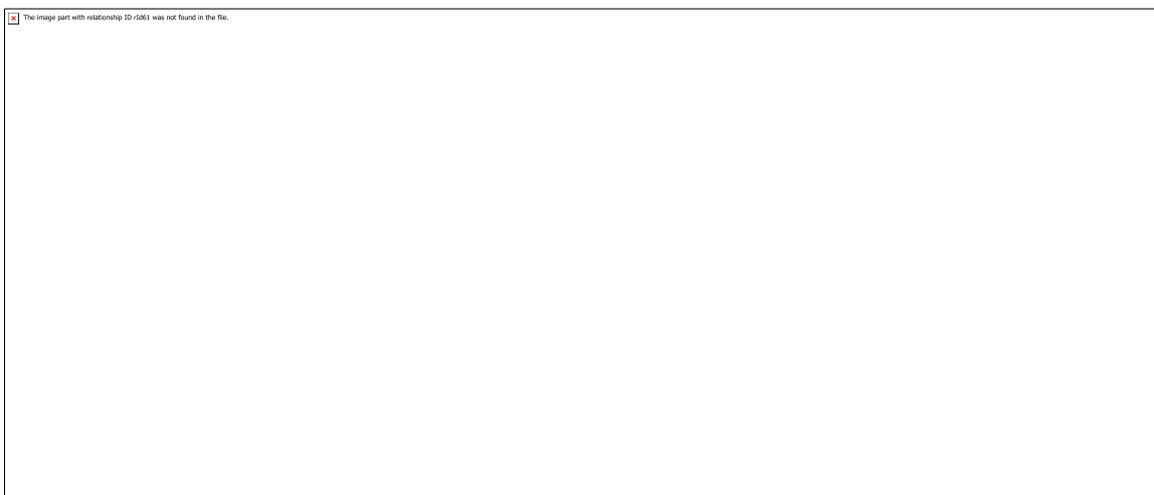
#### 3.2.2.1 Synthèse du catalyseur Fe-4-NEt<sub>3</sub>

Nous avons synthétisé **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** en géométrie  $\alpha^4$  de la même façon que **Fe-4-NMe<sub>3</sub>**, la seule différence réside dans la dernière étape en remplaçant cette fois-ci les groupements triméthyl-alkyl-ammoniums par les groupements triéthyl-alkyl-ammoniums comme le montre le **schéma 3-2**. Le catalyseur **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** obtenu avec un rendement de 92% a été caractérisé par spectrométrie de masse haute résolution et par UV-vis.



**Schéma 3-2** : Voix de synthèse pour la préparation du catalyseur **Fe-4-NEt<sub>3</sub>**.

### 3.2.2.2 Propriétés électrochimiques de **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** dans la DMF



**Figure 3-3** : CV d'une solution de 1mM du **Fe-4-Im** (rouge), **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** (magenta) et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** (mauve) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et sous CO<sub>2</sub> (droite).

La **figure 3-3** montre la comparaison des trois catalyseurs étudiés : **Fe-4-Im**, **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O. Nous remarquons que la troisième vague sous atmosphère d'argon de **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** est décalée cathodiquement par rapport à **Fe-4-Im** et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>**. Nous n'avons pas pu distinguer la première et la deuxième vagues du complexe **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** même en utilisant différentes voix de synthèse et différentes méthodes de purification. Cependant, la caractérisation du catalyseur **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** par spectrométrie de masse à haute résolution et par

UV-visible nous confirme la formation du bon complexe. En passant sous CO<sub>2</sub>, cette vague présente une intensité du courant catalytique un peu moins élevée que celles des autres porphyrines incorporant les groupements cationiques. Afin de faire une comparaison plus analytique de ces catalyseurs nous avons utilisé la méthode *FOWA*.

### 3.2.3 Analyse comparative des catalyseurs en utilisant la méthode *FOWA* en milieu organique

Comme la voltammétrie cyclique du catalyseur **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** sous argon ne présente pas trois vagues bien définies, la valeur de  $i_p^0$  a été calculée en faisant la moyenne des  $i_p^0$  de la dernière vague des trois catalyseurs incorporant les groupements cationiques sous atmosphère d'argon, afin de pouvoir les comparer dans les mêmes conditions.

Comme dans le cas de nombreuses études où il n'est pas possible de retrouver une vague avec une forme de plateau bien défini sous CO<sub>2</sub>,  $E_{cat}^0$  sera donc déterminé à partir de la troisième vague d'oxydoréduction du Fe<sup>I0</sup> sous atmosphère d'argon. Les valeurs résultantes de l'analyse de *FOWA* à partir des voltammogrammes présentés dans la **figure 3-3** sont résumées dans le **Tableau 3-1** ci-dessous.

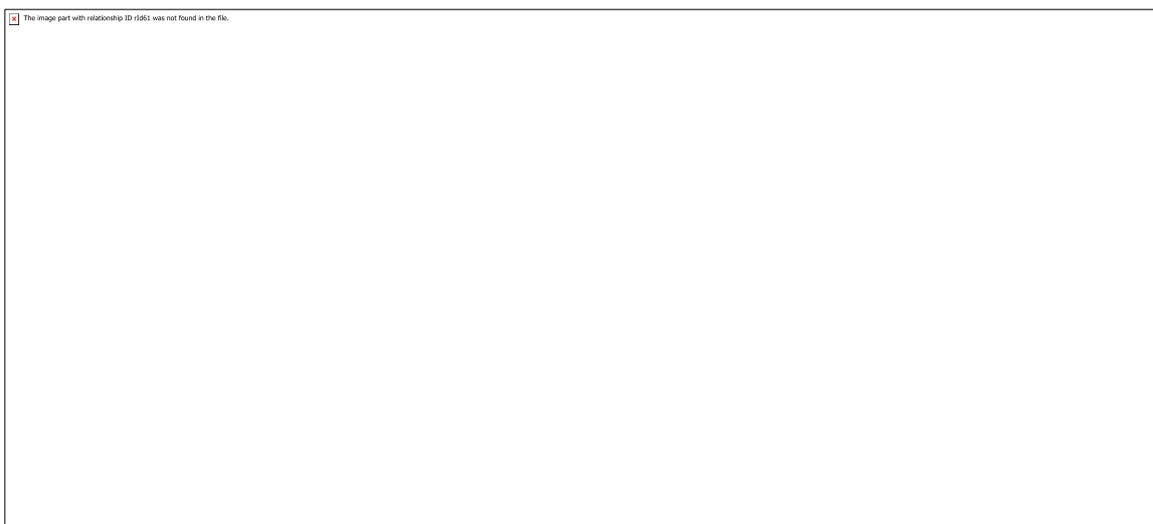
| Catalyseurs                 | $E_{cat}^0$ (V) | $\eta$ (mV) | $TOF_{max}$ (s <sup>-1</sup> ) | $logTOF_{max}$ |
|-----------------------------|-----------------|-------------|--------------------------------|----------------|
| <b>Fe-4-Im</b>              | -0,988          | 248         | 7,21 x 10 <sup>3</sup>         | 3,86           |
| <b>Fe-4-NMe<sub>3</sub></b> | -1,014          | 274         | 8,23 x 10 <sup>3</sup>         | 3,92           |
| <b>Fe-4-NEt<sub>3</sub></b> | -1,035          | 295         | 6,2 x 10 <sup>3</sup>          | 3,79           |

**Tableau 3-1** : Propriétés électrochimiques de **Fe-4-Im**, **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O.

À partir de ces données (**Tableau 3-1**), il est possible de tracer la *TOF* en fonction de la surtension et de placer les valeurs des différents catalyseurs incorporant les groupements cationiques sur la droite de *Iron-Law* afin de les comparer entre eux ainsi qu'avec les autres catalyseurs moléculaires précédemment étudiés (**Figure 3-4**).

La **figure 3-4** montre que nos catalyseurs possèdent les plus petites surtensions par rapport aux catalyseurs **FeTPP**, **FeTPPF<sub>8</sub>** et **FeTPPF<sub>20</sub>**. Les courbes des trois catalyseurs **Fe-4-Im**, **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** sur le tracé de *Tafel* sont décalées vers la gauche tout en gardant des valeurs de  $\log TOF_{max}$  presque égales à celle de **FeTPP**.

Il est possible d'affirmer donc que nos trois complexes étudiés dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O sont de meilleurs catalyseurs moléculaires en catalyse homogène pour la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> en CO. Cependant seulement de légères variations entre eux au niveau des *TOF* et des surtensions ont été constatées.



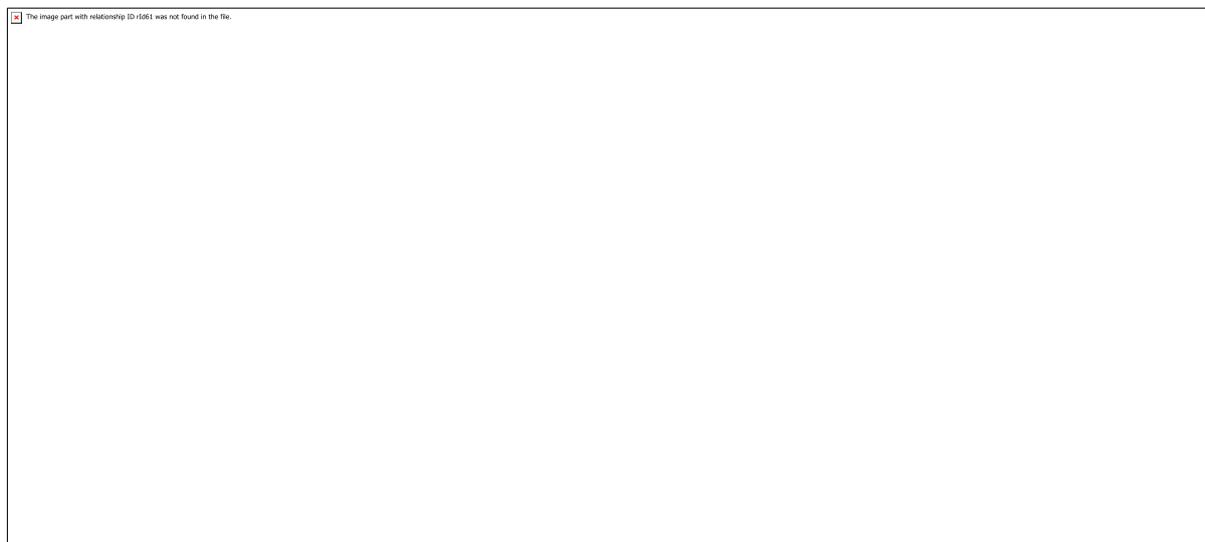
**Figure 3-4 :** Tracé de *Tafel* de **FeTPP** (noir), **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu), **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan), **Fe-4-Im** (rouge), **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** (magenta) et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** (mauve) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O (gauche) et le tracé de corrélation entre  $(RT \ln 10 / F) \log k_{cat}$  et  $E_{cat}^0$  (droite).

Comme déjà décrit dans le deuxième chapitre, l'intensité du courant de la vague catalytique du catalyseur **Fe-4-Im** dans l'eau était beaucoup plus élevée que celle dans la DMF. Nous avons donc effectué l'étude de ces deux nouveaux catalyseurs **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** dans l'eau et nous avons comparé leurs activités catalytiques avec celle du **Fe-4-Im**.

### 3.2.4 Propriétés électrochimiques de **Fe-4-Im** et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** dans l'eau

En absence de CO<sub>2</sub>, la CV des trois catalyseurs (**Figure 3-5** gauche) présente trois vagues successives. La troisième vague qui est la vague d'intérêt pour la catalyse est quasi-réversible, contrairement à ce qui est observé dans la DMF où les trois vagues sont des vagues réversibles à un électron (**Figure 3-1**). L'irréversibilité et le courant peu élevé de la troisième vague dans

l'eau sous atmosphère d'argon reflètent probablement une certaine catalyse de l'évolution de H<sub>2</sub> à partir de la réduction de protons en absence de CO<sub>2</sub> pour produire de l'H<sub>2</sub>. Lorsque nous avons saturé la solution avec du CO<sub>2</sub>, une augmentation très importante de l'intensité du courant de la troisième vague a été observée pour les trois catalyseurs (**Figure 3-5** droite).

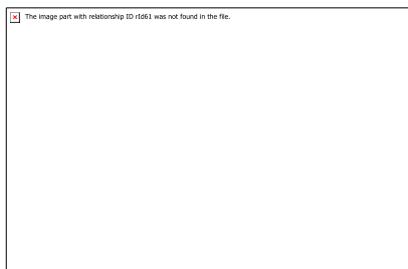


**Figure 3-5 :** CV d'une solution de 1 mM du **Fe-4-Im** (rouge), **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** (magenta) et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** (mauve) dans H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de KCl à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et sous CO<sub>2</sub> (droite).

En comparant les différents voltammogrammes sous CO<sub>2</sub> (**Figure 3-5** droite), nous constatons que **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** présente une intensité du courant catalytique plus élevée que celle de **Fe-4-Im** qui à son tour est plus élevée que celle de **Fe-4-NEt<sub>3</sub>**.

Récemment Prof. Nippe a montré qu'une série de catalyseurs de Re et Mn avec des ligands triscarbonyl bipyridine fonctionnalisés par des imidazolium sont capable de réduire le CO<sub>2</sub> en CO en présence de H<sub>2</sub>O à des petites surtensions. Ceci a été expliqué par l'existence d'interactions entre les groupements imidazolium et les molécules H<sub>2</sub>O ce qui facilitent la réduction du CO<sub>2</sub>. Plus précisément, c'est le proton sur le carbone 2 de l'imidazolium (**Schéma 3-3**) qui aurait un rôle critique au cours de la catalyse, dû à sa capacité à former des liaisons hydrogène plus fortes avec le substrat (CO<sub>2</sub>).<sup>[113]</sup> Dans le cas de **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>**, les observations expérimentales montrent que malgré l'impossibilité d'établir ces liaisons hydrogène avec le CO<sub>2</sub> une catalyse efficace est observée. Ces résultats montrent que l'amélioration de l'activité catalytique est due à des interactions électrostatiques à travers

l'espace des groupements chargés positivement et l'intermédiaire réactionnel chargé négativement.

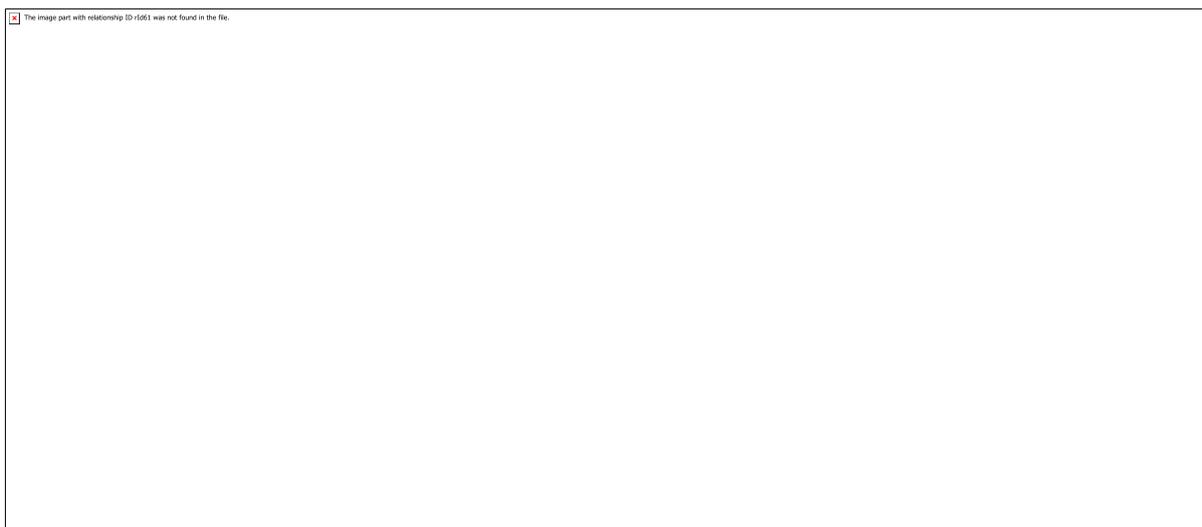


**Schéma 3-3** : Activation proposé du CO<sub>2</sub> par un catalyseur de Mn incorporant une unité méthylimidazolium.<sup>[113]</sup>

### 3.2.5 Analyse comparative des catalyseurs en utilisant la méthode *FOWA* dans l'eau

Afin de comparer les catalyseurs en utilisant la méthode *FOWA* dans H<sub>2</sub>O, nous avons besoin des valeurs de  $i_p^0$  et  $E_{cat}^0$ . Comme les 3<sup>èmes</sup> vagues sous atmosphère d'argon ne sont pas réversibles, ce n'était pas possible d'extraire la valeur des potentiels  $E_{cat}^0$ , nous avons donc considéré les valeurs de la mi-hauteur de la vague catalytique sous CO<sub>2</sub> comme étant les valeurs du potentiel catalytique.

En utilisant la méthode *FOWA* nous avons obtenu pour **Fe-4-Im** et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** des valeurs de *TOF* plus grandes que celles de **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** à des surtensions presque similaires pour ces trois catalyseurs (**Tableau 3-2**). En effet, il semble clair que ces deux derniers ont une activité catalytique plus importante pour la réduction du CO<sub>2</sub> vu l'intensité plus élevée de leurs courants catalytiques à une même vitesse de balayage, ici 0,1 V.s<sup>-1</sup> (**Figure 3-5** droite). Ceci peut être dû à l'encombrement stérique généré par les groupements éthyles autour de l'atome d'azote qui est porteur de la charge positive, ce qui peut diminuer la stabilisation du substrat par les interactions électrostatiques à travers l'espace et ainsi la réaction de la réduction du CO<sub>2</sub> est ralentie.



**Figure 3-6 :** Tracé de *Tafel* du **FeTPP** (noir), **Fe-4-Im** (rouge), **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** (magenta) et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** (mauve) dans H<sub>2</sub>O (gauche) et le tracé de corrélation entre  $(RT \ln 10 / F) \log k_{cat}$  et  $E_{cat}^0$  (droite). Les étoiles représentent les valeurs obtenues dans l'eau et les cercles représentent les valeurs obtenues dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O.

| Catalyseurs                 | $E_{cat}^0$ (V) | $\eta$ (mV) | $TOF_{max}$ (s <sup>-1</sup> ) | $\log TOF_{max}$ |
|-----------------------------|-----------------|-------------|--------------------------------|------------------|
| <b>Fe-4-Im</b>              | -1.047          | 307         | $8,53 \times 10^4$             | 4,93             |
| <b>Fe-4-NMe<sub>3</sub></b> | -1,041          | 301         | $1,41 \times 10^5$             | 5,15             |
| <b>Fe-4-NEt<sub>3</sub></b> | -1,025          | 285         | $2,77 \times 10^4$             | 4,44             |

**Tableau 3-2 :** Propriétés électrochimiques de **Fe-4-Im**, **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** dans H<sub>2</sub>O.

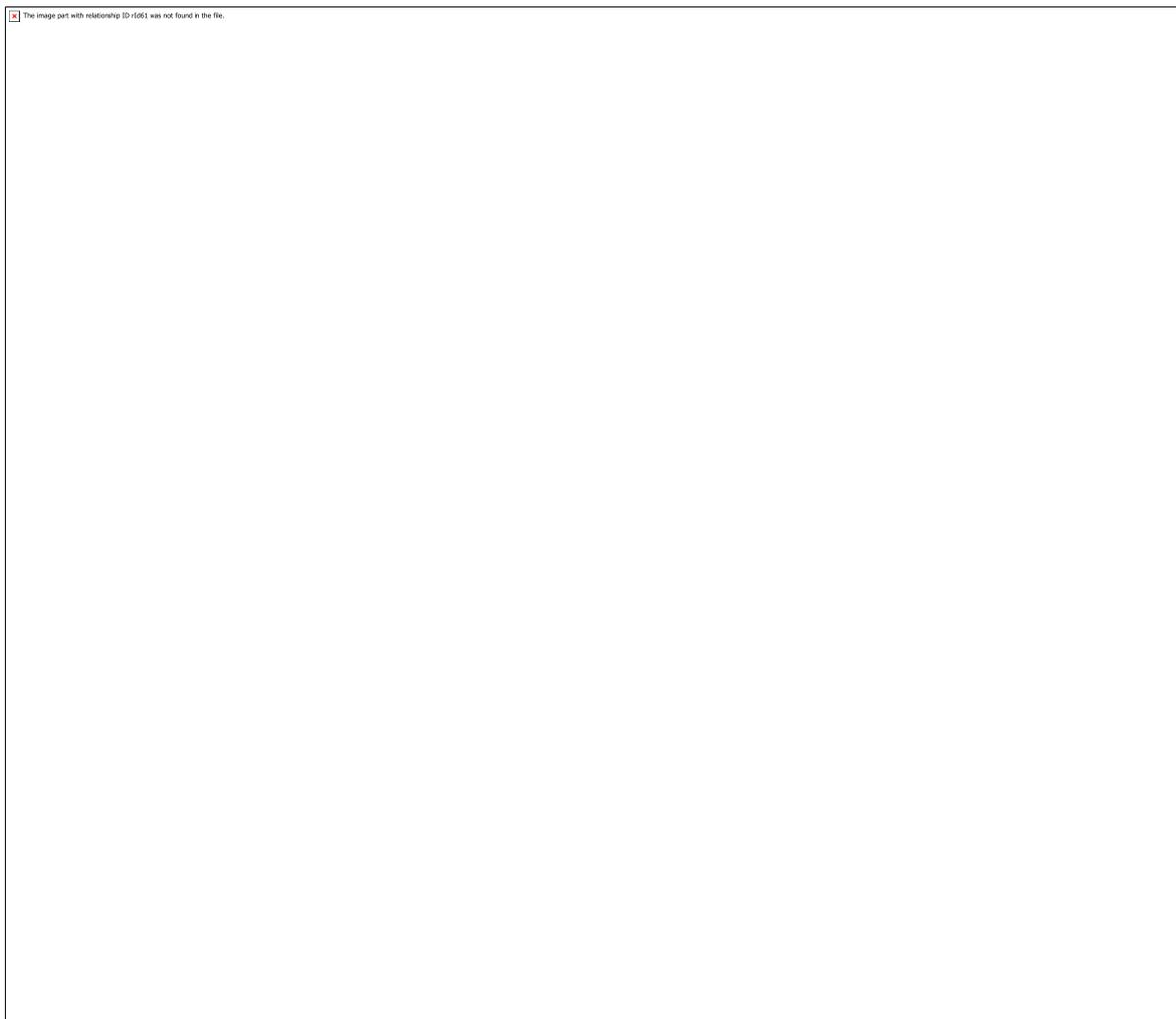
Par la suite, nous avons étudié l'influence de l'orientation des groupements cationiques sur la performance catalytique en changeant les positions des bras incorporant ces derniers sur la périphérie de la porphyrine. Pour ceci, nous avons procédé à la synthèse des analogues des catalyseurs étudiés dans la première partie de ce chapitre mais en géométrie  $\alpha\beta\alpha\beta$ . Comme les trois vagues d'oxydoréduction du catalyseur incorporant les triéthyl-alkyl-ammoniums **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** en géométrie  $\alpha^4$  n'étaient pas bien définies par la voltammétrie cyclique, nous avons donc continué cette étude qu'avec les catalyseurs **Fe-4-Im** et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** incorporant les méthylimidazoliums et les triméthyl-alkyl-ammoniums. De plus, ces derniers possèdent des *TOF* plus élevées que celle du **Fe-4-NEt<sub>3</sub>**.

### 3.3 Influence du positionnement des groupements cationiques en géométrie $\alpha\beta\alpha\beta$ sur les performances catalytiques

#### 3.3.1 Synthèse de Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ et Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$

Au début de notre étude, nous avons choisi de synthétiser les catalyseurs en géométrie  $\alpha^4$ . Dans la suite, nous allons élargir cette synthèse à l'atropoisomère  $\alpha\beta\alpha\beta$  de la porphyrine TAPP dans le but de définir la meilleure topologie pour la réduction du CO<sub>2</sub>. Nous aurons donc deux faces chimiques similaires de part et d'autre de la plateforme de la porphyrine avec seulement deux charges positives sur chaque face.

Comme le montre le **schéma 3-3**, dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites pour la synthèse des catalyseurs en géométrie  $\alpha^4$ , deux autres catalyseurs (**Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$** ) ont été synthétisés respectivement à partir de l'atropoisomère **1'- $\alpha\beta\alpha\beta$** . Cette fois-ci lors de la première étape, après la polycondensation de l'*ortho*-nitrobenzaldéhyde sur le pyrrole dans l'acide acétique à reflux, nous avons isolé l'atropoisomère  $\alpha\beta\alpha\beta$  par chromatographie sur gel de silice. Le schéma de synthèse reste le même que celui décrit par l'atropoisomère  $\alpha^4$ , c'est-à-dire, dans une seconde étape, le composé obtenu **1'- $\alpha\beta\alpha\beta$**  est réduit dans l'acide chlorhydrique concentré (37 %) en présence de chlorure stanneux pour conduire après neutralisation à la *tetrakis*-(*o*-aminophényl) porphyrine (**2'**). Une chromatographie sur gel de silice a été réalisée afin d'isoler l'atropoisomère **2'- $\alpha\beta\alpha\beta$** . Ensuite, un excès du chlorure de l'acide 3-(chlorométhyl)benzoïque est additionné sous atmosphère d'argon à une solution de porphyrine **2'- $\alpha\beta\alpha\beta$** , dissoute dans le THF. La porphyrine **3'- $\alpha\beta\alpha\beta$**  est obtenue après purification par chromatographie sur colonne de silice. Puis, l'insertion du Fer a été réalisée à l'aide de bromure de Fer (II) et de 2,6-lutidine pour obtenir le complexe **4'- $\alpha\beta\alpha\beta$** . L'addition de quatre équivalents de N-méthylimidazole (voie **A**) ou triméthylamine (voie **B**) au complexe **4'- $\alpha\beta\alpha\beta$**  dans la DMF conduit respectivement aux catalyseurs **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$** .



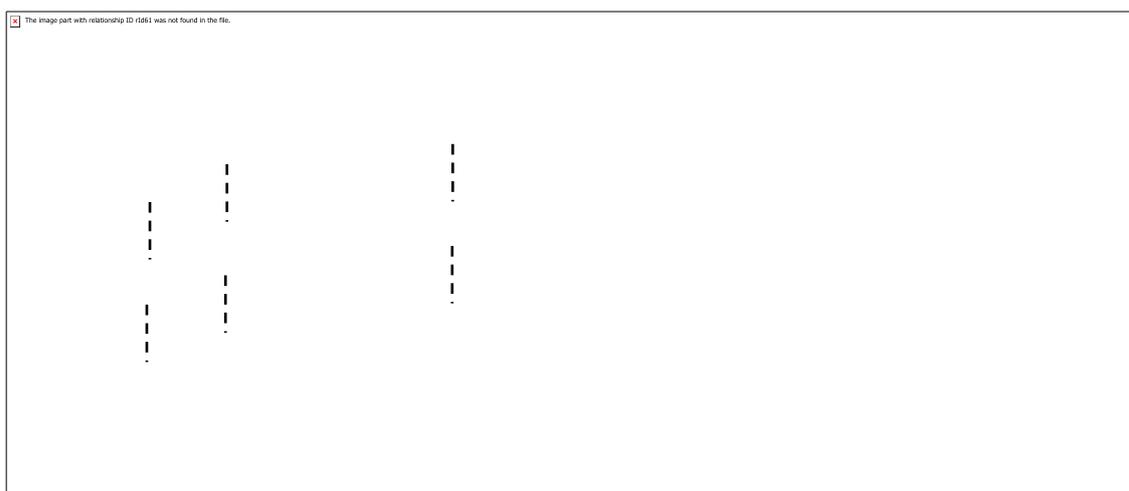
**Schéma 3-4 :** Voix de synthèse pour la préparation des catalyseurs **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (voie A) et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (voie B).

L'étude des propriétés électrochimiques a été réalisée dans les mêmes conditions réactionnelles employées précédemment pour les catalyseurs en géométrie  $\alpha^4$ . Nous avons donc commencé par l'étude des voltammogrammes cycliques dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O puis dans l'eau en comparant systématiquement les catalyseurs en géométrie  $\alpha\beta\alpha\beta$  avec leurs analogues en géométrie  $\alpha^4$ .

### 3.3.2 Propriétés électrochimiques des catalyseurs Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ et Fe-4-NMe $_3$ - $\alpha\beta\alpha\beta$ dans la DMF

#### 3.3.2.1 Voltammétrie cyclique du catalyseur Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$

La CV du catalyseur **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  sous atmosphère d'argon dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O montre la présence de trois vagues d'oxydoréduction réversibles qui se situent presque aux mêmes potentiels que ceux correspondants à l'analogue **Fe-4-Im- $\alpha^4$**  (Figure 3-7, Tableau 3-3). Le processus de transfert d'électrons est donc toujours favorable quelque soit la topologie de la porphyrine, il suffit d'avoir les quatre charges positives autour de la périphérie de la porphyrine. En saturant la solution contenant le catalyseur **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  par du CO<sub>2</sub>, nous avons remarqué que ce dernier présente une intensité du courant catalytique un peu plus faible que celle de son analogue **Fe-4-Im- $\alpha^4$**  à des surtensions presque égales (Figure 3-7 droite).



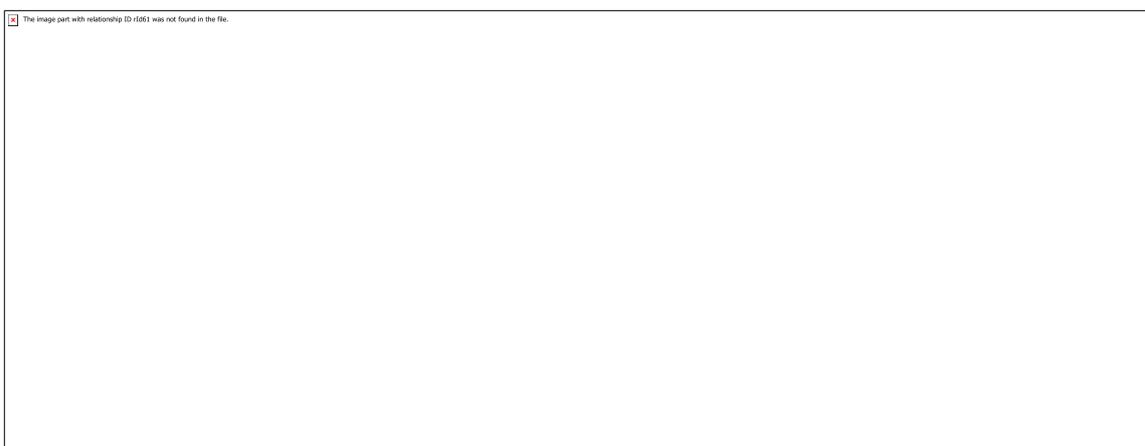
**Figure 3-7** : CV d'une solution de 1 mM de **Fe-4-Im- $\alpha^4$**  (rouge) et **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (vert) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et sous CO<sub>2</sub> (droite).

| Catalyseurs  | $E_{Fe^{III/II}}$ | $E_{Fe^{II/I}}$ | $E_{Fe^{I/0}}$ | $E_{cat}^0$ |
|--|-------------------|-----------------|----------------|-------------|
| <b>Fe-4-Im-<math>\alpha\beta\alpha\beta</math></b> | 0,086             | -0,753          | -1,053         | -0,983      |
| <b>Fe-4-Im-<math>\alpha^4</math></b>               | 0,104             | -0,722          | -1,044         | -0,988      |

**Tableau 3-3** : Propriétés électrochimiques des catalyseurs **Fe-4-Im- $\alpha^4$**  et **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$** .

### 3.3.2.2 Voltammétrie cyclique du catalyseur Fe-4-NMe<sub>3</sub>-αβ<sub>α</sub>β

En observant la réponse voltammétrique de **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-αβ<sub>α</sub>β** sous argon, nous avons constaté que les deux premières réductions se passent presque au même potentiel que pour **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-α<sup>4</sup>**, alors que le potentiel de la troisième vague de **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-αβ<sub>α</sub>β** est déplacé vers des valeurs plus positives (**Figure 3-8, Tableau 3-4**). Sous CO<sub>2</sub>, l'intensité du courant catalytique du catalyseur **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-αβ<sub>α</sub>β** est plus faible que celle de **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-α<sup>4</sup>** (**Figure 3-8 droite**).



**Figure 3-8** : CV d'une solution de 1 mM des catalyseurs **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-α<sup>4</sup>** (magenta) et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-αβ<sub>α</sub>β** (cyan foncé) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et sous CO<sub>2</sub> (droite).

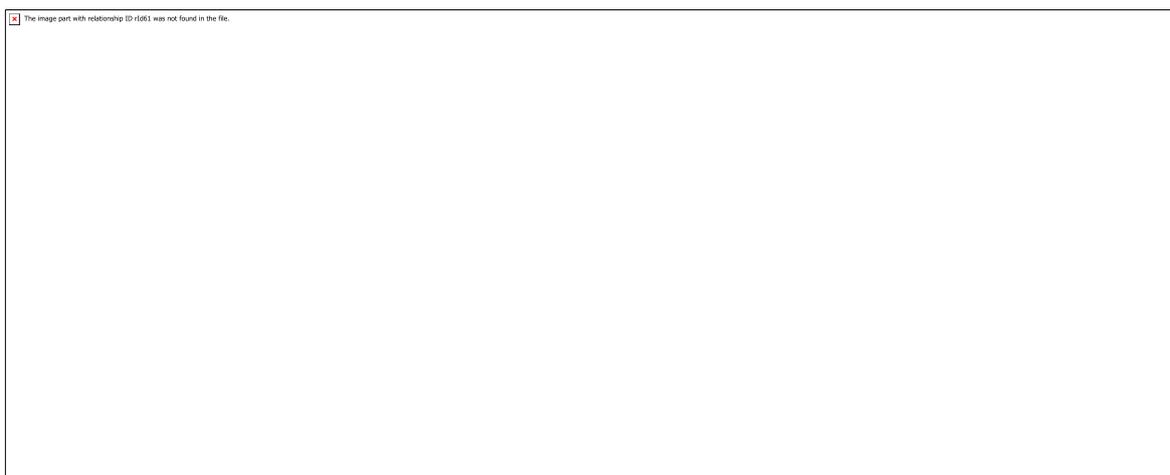
Nous remarquons donc que dans un milieu organique le courant des catalyseurs en géométrie αβ<sub>α</sub>β incorporant des groupements cationiques est moins important par rapport au courant des catalyseurs en géométrie α<sup>4</sup>. Nous avons donc besoin de la présence des quatre charges positives du même côté du plan de la porphyrine pour assurer une meilleure stabilisation de l'intermédiaire réactionnel avec ces charges positives. Afin de mieux comparer les catalyseurs entre eux, nous avons recours à la méthode *FOWA*.

| Catalyseurs                                 | $E_{Fe^{III}/II}$ | $E_{Fe^{II}/I}$ | $E_{Fe^{I}/0}$ | $E_{cat}^0$ |
|---|-------------------|-----------------|----------------|-------------|
| <b>Fe-4-NMe<sub>3</sub>-αβ<sub>α</sub>β</b> | 0,083             | -0,742          | -1,014         | -0,979      |
| <b>Fe-4-NMe<sub>3</sub>-α<sup>4</sup></b>   | 0,103             | -0,723          | -1,106         | -1,014      |

**Tableau 3-4** : Propriétés électrochimiques des catalyseurs **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-α<sup>4</sup>** et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-αβ<sub>α</sub>β** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O.

### 3.3.3 Analyse comparative des catalyseurs Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ , Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$ , Fe-4-Im- $\alpha^4$ et Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$ en utilisant la méthode FOWA dans la DMF

Nous remarquons que la faible intensité du courant catalytique pour les catalyseurs en géométrie  $\alpha\beta\alpha\beta$  par rapport à ceux en géométrie  $\alpha^4$  s'est traduite sur la **figure 3-9** gauche où les deux courbes de **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  se situent au-dessous des courbes de **Fe-4-Im- $\alpha^4$**  et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$**  sur la figure de tracé de corrélation entre  $(RT\ln 10/F)\log k_{cat}$  et  $E_{cat}^0$  (**Figure 3-9**). En effet, les valeurs de *TOF* des catalyseurs en géométrie  $\alpha\beta\alpha\beta$  calculées en utilisant la méthode *FOWA* sont plus faibles que celles obtenues pour les catalyseurs en géométrie  $\alpha^4$  (**Tableau 3-5**). Ceci confirme donc qu'une meilleure stabilisation de l'intermédiaire réactionnel a lieu quand les quatre charges positives sont du même côté de la plateforme de la porphyrine. Malgré la différence en termes de *TOF* tous ces catalyseurs quelques soient leurs topologies assurent la réduction du CO<sub>2</sub> à des surtensions assez faibles en comparaison avec la référence **FeTPP**.



**Figure 3-9** : Tracé de *Tafel* du **FeTPP** (noir), **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu), **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan), **Fe-4-Im- $\alpha^4$**  (rouge), **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$**  (magenta), **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (vert) et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (cyan foncé) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O (gauche) et le tracé de corrélation entre  $(RT\ln 10/F)\log k_{cat}$  et  $E_{cat}^0$  (droite).

Les valeurs résultantes de l'utilisation de la méthode *FOWA* à partir des voltammogrammes présentés dans les **figures 3-7** et **3-8** sont résumées dans le **Tableau 3-5** ci-dessous.

| Catalyseurs   | $E_{cat}^0$ (V) | $\eta$ (mV) | $TOF_{max}$ (s <sup>-1</sup> ) | $\log TOF_{max}$ |
|---|-----------------|-------------|--------------------------------|------------------|
| <b>Fe-4-Im-<math>\alpha\beta\alpha\beta</math></b>              | -0,983          | 243         | 1,60 x 10 <sup>3</sup>         | 3,20             |
| <b>Fe-4-Im-<math>\alpha^4</math></b>                            | -0,988          | 248         | 7,21 x 10 <sup>3</sup>         | 3,86             |
| <b>Fe-4-NMe<sub>3</sub>-<math>\alpha\beta\alpha\beta</math></b> | -0,979          | 239         | 1,26 x 10 <sup>3</sup>         | 3,10             |
| <b>Fe-4-NMe<sub>3</sub>-<math>\alpha^4</math></b>               | -1,014          | 274         | 8,23 x 10 <sup>3</sup>         | 3,92             |

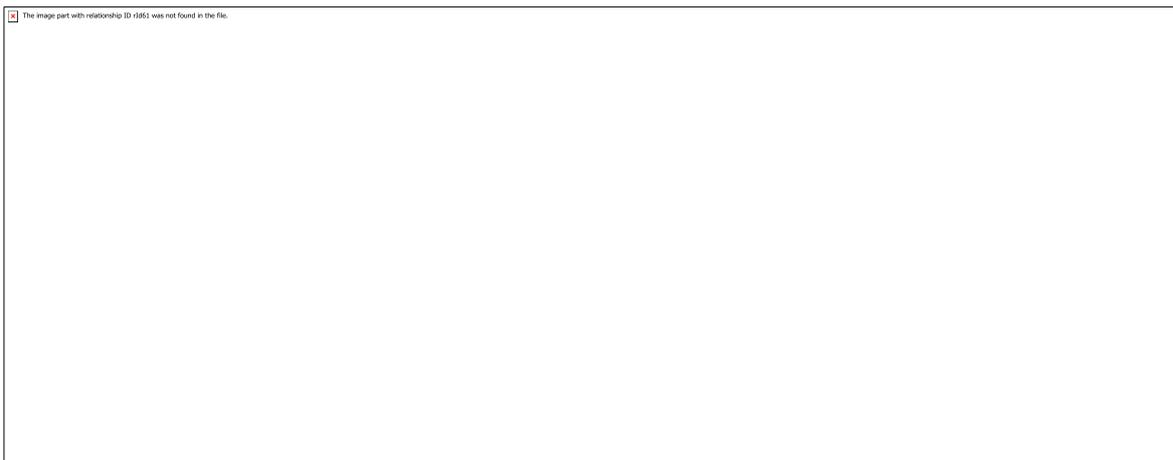
**Tableau 3-5** : Propriétés électrochimiques des différents catalyseurs dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O.

Dans l'eau, le catalyseur **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** en géométrie  $\alpha^4$  présente une intensité du courant catalytique plus forte que celle du **Fe-4-Im** en géométrie  $\alpha^4$ . Nous avons donc également étudié les propriétés électrocatalytiques de leurs analogues en géométrie  $\alpha\beta\alpha\beta$  dans l'eau afin de vérifier si nous obtiendrons le même résultat avec les deux topologies.

### 3.3.4 Propriétés électrochimiques des catalyseurs **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$** et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$** dans l'eau

#### 3.3.4.1 Voltammétrie cyclique du catalyseur **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**

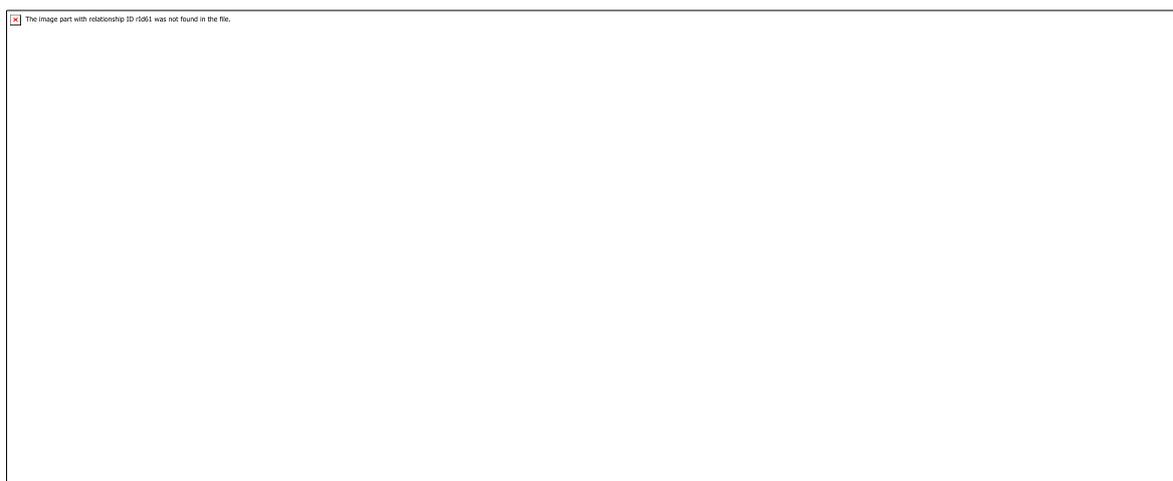
La CV sous atmosphère d'argon du complexe **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  présente trois vagues quasi-réversible comme pour **Fe-4-Im- $\alpha^4$** . Les vagues dans l'eau sont un peu moins bien définies que dans la DMF et ceci peut être dû à la présence des protons de l'eau. Les deux premières vagues de réduction du **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  se situent aux mêmes potentiels que ceux du **Fe-4-Im- $\alpha^4$** . Un décalage cathodique a été observé pour la troisième vague du catalyseur **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  par rapport à **Fe-4-Im- $\alpha^4$**  (**Figure 3-10** gauche). Sous CO<sub>2</sub>, la CV du **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  a une intensité du courant catalytique plus faible que celle de **Fe-4-Im- $\alpha^4$** . Le potentiel  $E_{cat}^0$  obtenue à partir de la mi-hauteur de la vague catalytique montre un léger déplacement cathodique par rapport à son analogue en géométrie  $\alpha^4$  (**Figure 3-10** droite).



**Figure 3-10** : CV d'une solution de 1mM de **Fe-4-Im- $\alpha^4$**  (rouge) et **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (vert) dans H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de KCl à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et sous CO<sub>2</sub> (droite).

#### 3.3.4.2 Voltammétrie cyclique du catalyseur **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**

Comme pour **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$** , la CV du **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  sous atmosphère d'argon présente les mêmes valeurs de potentiels pour les deux premières vagues de réduction et un déplacement cathodique du potentiel de la troisième vague par rapport **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$**  (**Figure 3-11** gauche). Sous CO<sub>2</sub>, les deux catalyseurs **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$**  ont une intensité du courant catalytique similaire (**Figure 3-11** droite).

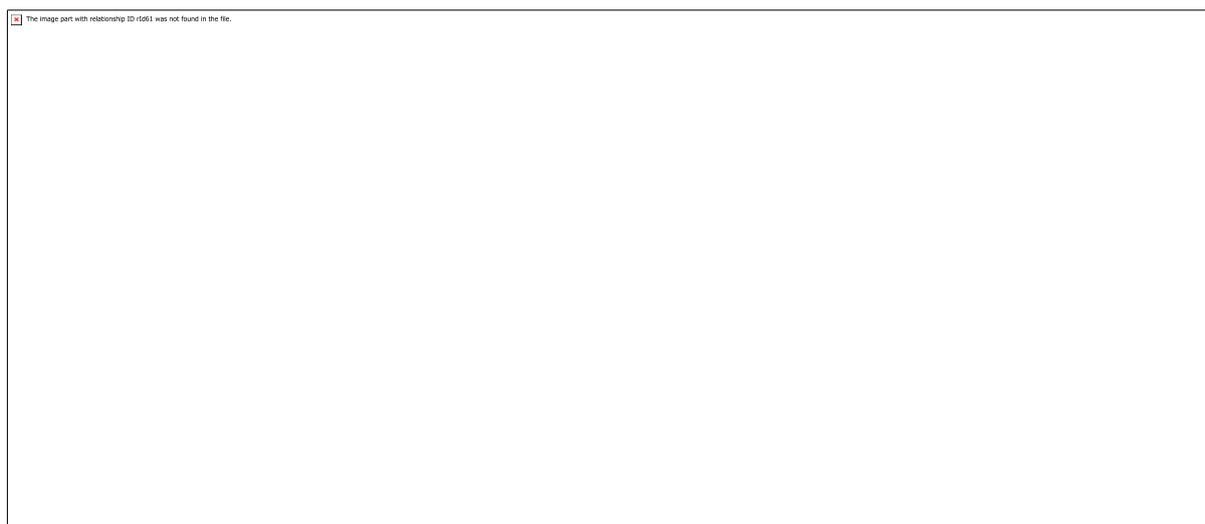


**Figure 3-11** : CV d'une solution de 1 mM des catalyseurs **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$**  (magenta) et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (cyan foncé) dans H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de KCl à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et sous CO<sub>2</sub> (droite).

Afin d'obtenir une vision plus claire sur l'influence du changement du positionnement des groupements cationiques sur la performance catalytique pour la réduction du CO<sub>2</sub>, nous avons ensuite rassemblé tous les résultats dans les diagrammes de *Tafel* et *Iron-Law*.

### 3.3.5 Application de la méthode *FOWA* dans l'eau

Le tracé de *Tafel* (**Figure 3-12** gauche) montre que les courbes des différents catalyseurs en géométries  $\alpha^4$  et  $\alpha\beta\alpha\beta$  dans l'eau sont situées au-dessus de la courbe noire qui représente le catalyseur de référence **FeTPP**. L'amélioration de l'activité catalytique est observée non seulement au niveau des valeurs de *TOF* mais aussi dans les petites surtensions obtenues (**Tableau 3-6**). Cela signifie que **Fe-4-Im- $\alpha^4$** , **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$** , **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  sont de meilleurs catalyseurs ce qui a été confirmé aussi par la **figure 3-12** droite représentant la droite de *Iron-Law* où une grande déviation vers le haut à gauche a été observée pour tous nos catalyseurs.



**Figure 3-12 :** Tracé de *Tafel* de **FeTPP** (noir), **Fe-4-Im- $\alpha^4$**  (rouge), **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$**  (magenta), **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (vert) et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (cyan foncé) dans H<sub>2</sub>O (gauche) et le tracé de corrélation entre  $(RT\ln 10/F)\log k_{cat}$  et  $E_{cat}^0$  (droite).

Nous remarquons donc que quelque soit la topologie du catalyseur étudié ( $\alpha\beta\alpha\beta$  ou  $\alpha^4$ ), la différence dans l'activité catalytique n'est pas très significative et ces derniers assurent la réduction du CO<sub>2</sub> à des petites surtensions tout en gardant des grandes valeurs de fréquences de renouvellement donc une cinétique de réaction rapide. Ceci signifie que dans l'eau, les

groupements cationiques (ammoniums et imidazoliums) et les anions les accompagnant sont plus dissociés dû à la plus grande constante diélectrique de l'eau. Ceci a pour effet une plus grande interaction entre les charges cationiques et l'intermédiaire réactionnel. Nous remarquons que deux charges de chaque côté du plan de la porphyrine peuvent aussi assurer une activité catalytique pour la réduction du CO<sub>2</sub> similaire à celle observée quand quatre charges positives sont présentes sur le même côté du plan de la porphyrine.

| Catalyseurs   | $E_{cat}^0$ (V) | $\eta$ (mV) | $TOF_{max}$ (s <sup>-1</sup> ) | $\log TOF_{max}$ |
|---|-----------------|-------------|--------------------------------|------------------|
| <b>Fe-4-Im-<math>\alpha\beta\alpha\beta</math></b>              | -1,065          | 325         | 6,04 x 10 <sup>4</sup>         | 4,78             |
| <b>Fe-4-Im-<math>\alpha^4</math></b>                            | -1,047          | 307         | 8,53 x 10 <sup>4</sup>         | 4,93             |
| <b>Fe-4-NMe<sub>3</sub>-<math>\alpha\beta\alpha\beta</math></b> | -1,031          | 291         | 1,25 x 10 <sup>5</sup>         | 5,10             |
| <b>Fe-4-NMe<sub>3</sub>-<math>\alpha^4</math></b>               | -1,041          | 301         | 1,41 x 10 <sup>5</sup>         | 5,15             |

**Tableau 3-6 :** Propriétés électrochimiques des différents catalyseurs dans H<sub>2</sub>O.

Comme les interactions électrostatiques entre les groupements cationiques et l'adduit intermédiaire CO<sub>2</sub><sup>-</sup> participent à la stabilisation de cet intermédiaire réactionnel et améliorent l'activité catalytique du catalyseur vis-à-vis la réduction du CO<sub>2</sub>, nous avons voulu étudier l'effet du remplacement du contre-anion Cl<sup>-</sup> par des anions plus encombrants afin de les éloigner de la charge positive permettant donc d'accentuer leurs effets stabilisateurs.

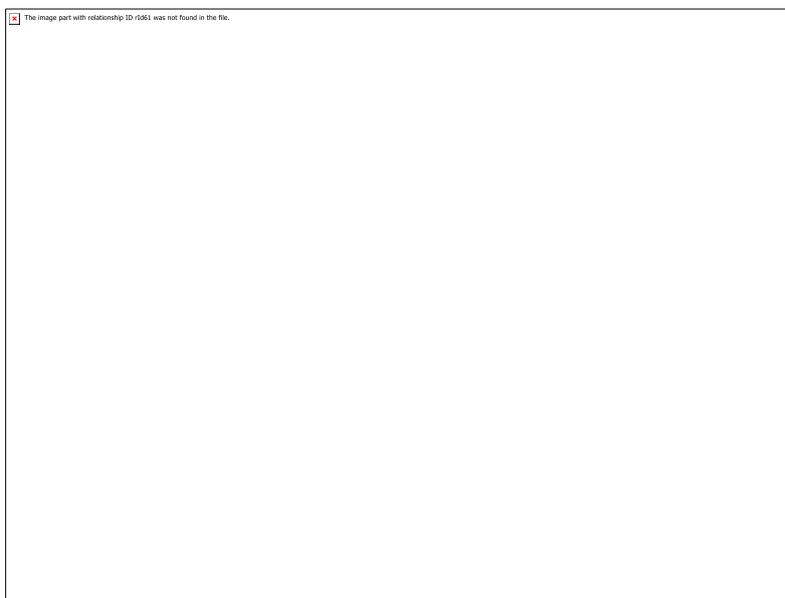
### 3.4 Étude de l'effet du type du contre-anion sur la performance des catalyseurs de type Fe-4-Im et Fe-4-NMe<sub>3</sub> en milieu organique

Le changement du contre-anion du catalyseur a été effectué en utilisant à chaque fois un type de sel de fond différent avec des anions de tailles différentes afin d'examiner l'effet de la taille du contre-anion sur la performance catalytique de la réduction du CO<sub>2</sub>. Nous commençons alors par examiner l'effet sur le catalyseur Fe-4-NMe<sub>3</sub>.

#### 3.4.1 Effet du changement du contre-anion sur les propriétés catalytiques du catalyseur Fe-4-NMe<sub>3</sub>

Les voltammétries cycliques du complexe Fe-4-NMe<sub>3</sub> ont été enregistrées dans un mélange de 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium

(TBABF<sub>4</sub>), iodure de tétrabutylammonium (TBAI), trifluorométhanesulfonate de tétrabutylammonium (TBATfO) ou chlorure de tétrabutylammonium (TBACl) comme sels de fond (**Figure 3-13**).

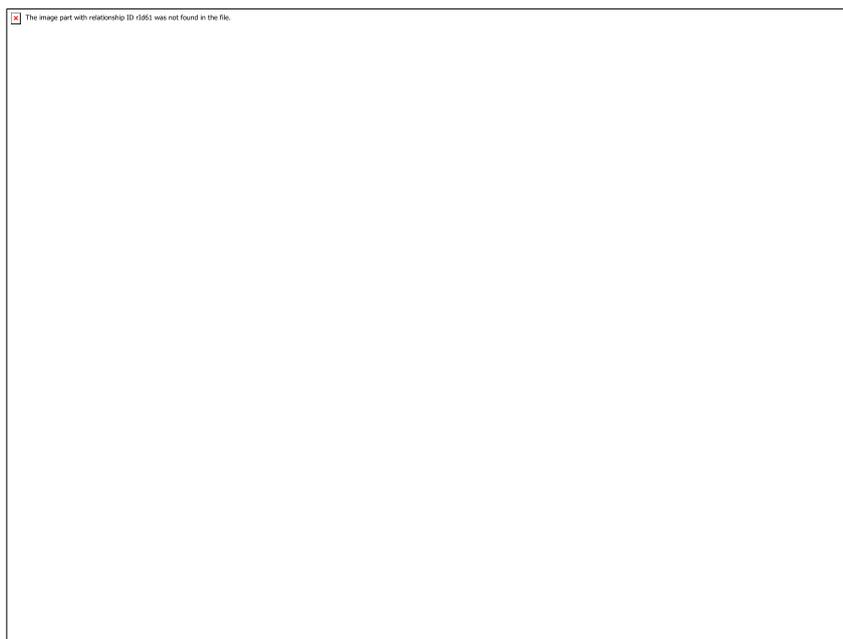


**Figure 3-13** : CV d'une solution de 1 mM du **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> (magenta), 0,1 M TBABF<sub>4</sub> (vert), 0,1 M TBAI (cyan foncé), 0,1 M TBATfO(cyan) et 0,1 M TBACl (mauve) à 25 °C sous CO<sub>2</sub>.

En comparant les différents voltammogrammes contenant les différents types de sels de fond, nous constatons que toutes les courbes présentent une intensité du courant catalytique similaire. Cela indique que l'augmentation de la taille du contre-anion n'affecte pas les performances catalytiques du catalyseur vis-à-vis la réduction du CO<sub>2</sub> (**Figure 3-13**).

### 3.4.2 Effet du changement du contre-anion sur les propriétés catalytiques de **Fe-4-Im**

Nous avons essayé dans un premier lieu d'examiner l'effet du changement du contre-anion sur le catalyseur **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** dans la DMF et nous n'avons pas constaté une différence significative au niveau de l'intensité du courant catalytique du catalyseur avec les différents contre-anion. Nous avons donc examiné l'influence de ce changement sur le catalyseur **Fe-4-Im** en utilisant cette fois-ci 0,1 M de TBACl comme sel de fond au lieu de 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub>.



**Figure 3-14** : CV d'une solution de 1 mM du catalyseur **Fe-4-Im** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> (magenta) et 0,1 M TBACl (bleu) à 25 °C sous CO<sub>2</sub>.

La CV du catalyseur **Fe-4-Im** enregistré sous CO<sub>2</sub> dans un mélange de 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBACl présente une légère différence au niveau de l'intensité du courant catalytique comme celle présentée avec le catalyseur **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** (**Figure 3-14**).

En effet, en utilisant les catalyseurs incorporant les deux types de groupements cationiques : les méthylimidazoliums et les triméthyl-alkyl-ammoniums, le changement du contre-anion n'a pas affecté la réaction de la réduction du CO<sub>2</sub> dans un milieu organique. Nous pouvons peut être expliquer ceci par le fait que dans la DMF, comme nous l'avons précédemment mentionné dans le chapitre 2, qui a une permittivité relative faible ( $\epsilon_r(\text{DMF}) = 36,7$ ),<sup>[135]</sup> le degré d'association n'est pas élevé. Ainsi, quelque soit la taille de ces contre-anion les groupements chargés positivement ne sont pas « libres » pour interagir rapidement avec l'intermédiaire réactionnel [Fe-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>] et c'est pour cela que nous n'observons pas d'amélioration au niveau des performances catalytiques des catalyseurs.

### 3.5 Conclusion

Encouragé par les bonnes performances du catalyseur **Fe-4-Im** et dans le but de les améliorer encore plus, nous avons synthétisé des catalyseurs incorporant d'autres type de groupements cationiques à savoir les triméthyl-alkyl-ammoniums et les triéthyl-alkyl-ammoniums (catalyseurs **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** respectivement). L'étude électrochimique de ces derniers dans DMF/H<sub>2</sub>O a montré une efficacité similaire à celle de **Fe-4-Im** pour la réduction du CO<sub>2</sub>.

L'activité catalytique de ces catalyseurs était beaucoup plus importante dans l'eau que dans un milieu organique. Les trois catalyseurs étudiés présentent des valeurs élevées de  $\log TOF_{max} = 4,93, 5,15$  et  $4,44$  pour **Fe-4-Im**, **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** et **Fe-4-NEt<sub>3</sub>** respectivement tout en gardant de faibles valeurs de surtensions.

Nous avons également étudié l'effet du changement du positionnement des bras incorporant ces groupements cationiques. Nous avons synthétisé les catalyseurs comportant des motifs imidazoliums et triméthyl-alkyl-ammoniums en géométrie  $\alpha\beta\alpha\beta$  (catalyseurs nommés **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  respectivement). Ces nouveaux catalyseurs avaient une activité catalytique un peu moins importante que celle des catalyseurs en  $\alpha^4$  mais ils restent beaucoup plus efficaces que la **FeTPP** notre catalyseur de référence.

Tous ces catalyseurs incorporant quatre groupements cationiques de type imidazolium ou triméthyl-alkyl-ammonium ou triéthyl-alkyl-ammonium et quels que soient leurs positionnements en géométrie  $\alpha^4$  ou en géométrie  $\alpha\beta\alpha\beta$  ont montré de bonnes performances pour la réduction du CO<sub>2</sub> en termes de *TOF*, *TON* et surtension avec très peu de différences dans les performances catalytiques observées entre ces catalyseurs.

L'étude du changement du contre-anion pour les catalyseurs **Fe-4-Im** et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** n'a montré aucun effet significatif de la taille de l'anion sur les performances catalytiques pour la réduction du CO<sub>2</sub>.



---

*Chapitre 4 : Étude de l'influence du  
nombre de groupements  
méthylimidazoliums sur les  
propriétés catalytiques*

---



## 4.1 Introduction et objectifs

Nous avons introduit des fonctions cationiques sur les groupements phényles en position *méso* des porphyrines dans le but de stabiliser l'intermédiaire réactionnel  $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{-CO}_2^{\cdot-}]$ .<sup>[57,138]</sup> Cet intermédiaire a été caractérisé par le Professeur Dey et ses collaborateurs par spectroscopie comme étant  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CO}_2^{2-}$ .<sup>[134]</sup> L'avantage de la présence de ces fonctions cationiques a été démontré par une diminution importante de la surtension et une augmentation des activités électrocatalytiques (*TOF* et *TON*). La plupart de ces études ont été effectuées avec des catalyseurs ayant des systèmes substitués dans la seconde sphère de coordination avec une symétrie  $C_4$ . La position *ortho* des *méso*-aryles a été choisie pour placer ces groupements au-dessus du centre métallique où les interactions avec un intermédiaire  $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{-CO}_2^{\cdot-}]$  sont censées avoir lieu. Il est à noter que l'introduction symétrique de ces groupements sur les quatre positions *méso*-aryles de la plateforme porphyrine est principalement motivée par des raisons pratiques en termes de synthèse.

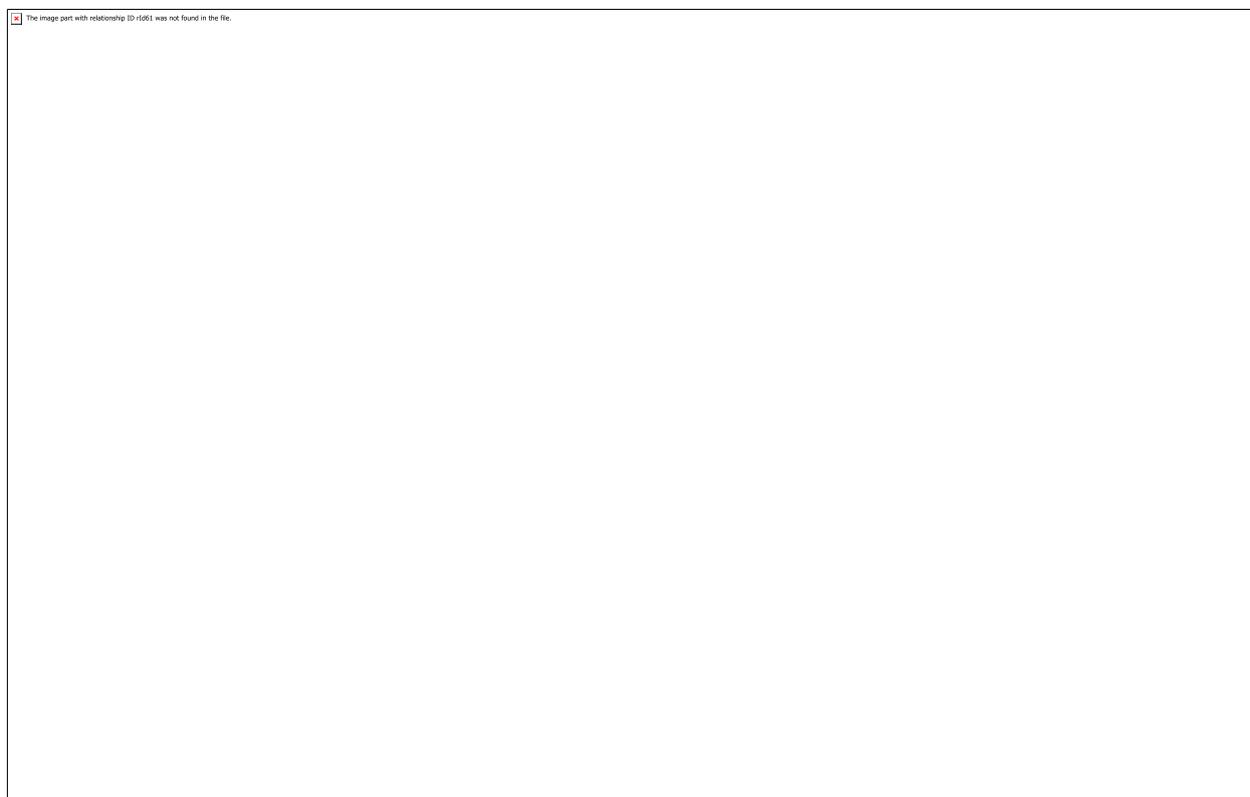
Notre étude sur l'effet du positionnement des groupements cationiques sur la réaction de réduction du  $\text{CO}_2$  a montré que les paramètres électrocatalytiques des catalyseurs en géométrie  $\alpha^4$  et  $\alpha\beta\alpha\beta$  sont très proches. En utilisant comme catalyseur de référence le **Fe-4-Im**,<sup>[138]</sup> notre premier objectif est de déterminer si l'exaltation des propriétés électrocatalytiques observées avec **Fe-4-Im** est la somme des contributions des quatre groupes à la périphérie de la porphyrine. Pour répondre à cette question importante, nous avons conçu deux porphyrines de Fer, une portant deux motifs d'imidazolium et l'autre un seul, abrégées respectivement en **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im**.

Afin d'étudier par la suite l'effet de la combinaison de différentes fonctions chimiques, nous avons combiné l'effet électronique à travers la liaison chimique avec l'effet électrostatique à travers l'espace. Ainsi, nous avons synthétisé un catalyseur, noté **Fe-F6-1-Im**, incorporant un seul bras imidazolium et portant six atomes de fluor à la périphérie de la porphyrine. Ce dernier a été comparé à son analogue **Fe-1-Im** pour étudier l'action cumulative de ces groupements.

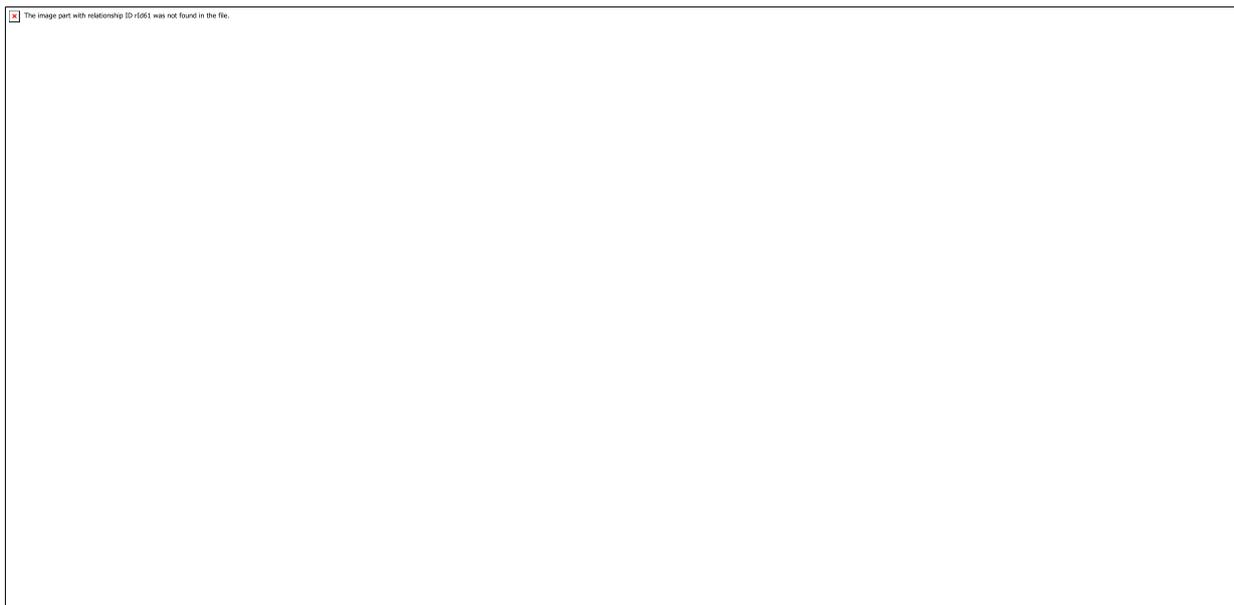
## 4.2 Synthèse des catalyseurs ayant un ou deux groupements méthylimidazoliums

Pour étudier l'influence du nombre de bras imidazolium sur les propriétés catalytiques, nous avons préparé deux complexes de Fer. Le premier possède deux groupements méthylimidazoliums (**Schéma 4-1**) et le deuxième un seul (**Schéma 4-2**) ; ces deux catalyseurs sont nommés respectivement **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im**.

Les ligands des porphyrines mentionnés ci-dessous ont été caractérisés par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , spectroscopie UV/Vis et spectrométrie de masse à haute résolution par ionisation par pulvérisation d'électrons (HR-ESI MS). Les porphyrines contenant le métal ont été caractérisées par spectroscopie UV/Vis et HR-ESI MS. Les procédures de synthèse et les caractérisations détaillées sont décrites dans la partie expérimentale.

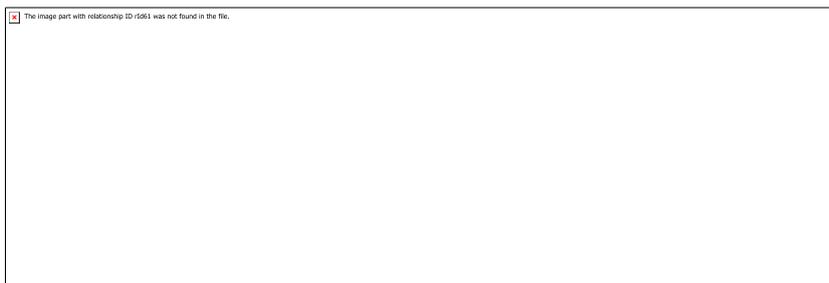


**Schéma 4-1** : Voix de synthèse pour la préparation du catalyseur **Fe-2-Im**.



**Schéma 4-2** : Voix de synthèse pour la préparation du catalyseur **Fe-1-Im**.

Pour synthétiser ces deux complexes **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im** nous avons besoin de préparer, dans une première étape, une aminophénylporphyrine différente pour chacun des deux catalyseurs. Le catalyseur **Fe-2-Im** a été préparé à partir d'une aminophénylporphyrine ayant deux fonctions amines et le catalyseur **Fe-1-Im** a été préparé à partir de la monoaminophénylporphyrine comme le montre le **schéma 4-3**.

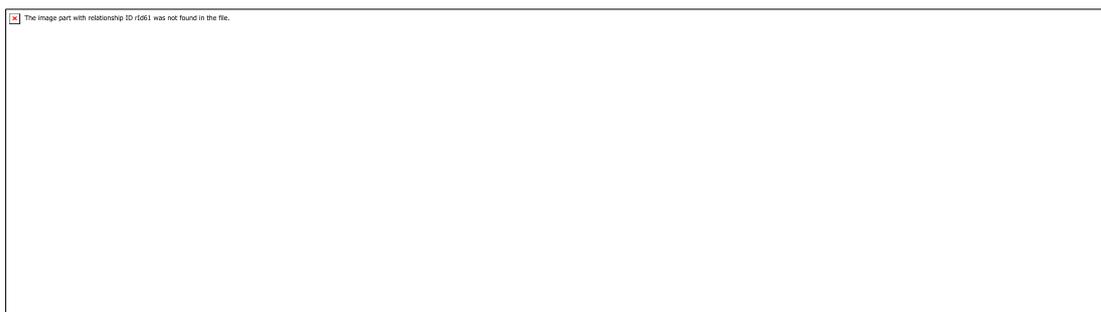


**Schéma 4-3** : Structure des aminophénylporphyrines ayant deux fonctions amines (**7- $\alpha\alpha$** ) et une fonction amine (**11**)

## 4.2.1 Synthèse du synthon de départ

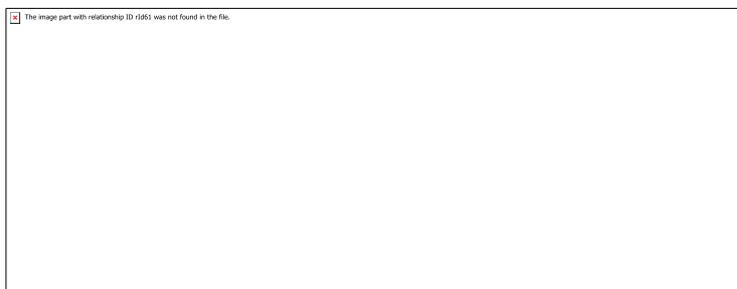
### 4.2.1.1 Synthèse de l'aminophénylporphyrine ayant deux fonctions amines

Nous avons entrepris la synthèse d'une porphyrine possédant deux fonctions amines. Une voie de synthèse décrite par MacDonald<sup>113</sup> permet de synthétiser des porphyrines portant deux groupements différents sur les positions *méso* 5, 15 et 10, 20 avec de bons rendements. Cette voie de synthèse est une condensation [2 + 2] de deux aldéhydes et deux dipyrrométhanés (**Schéma 4-4**).



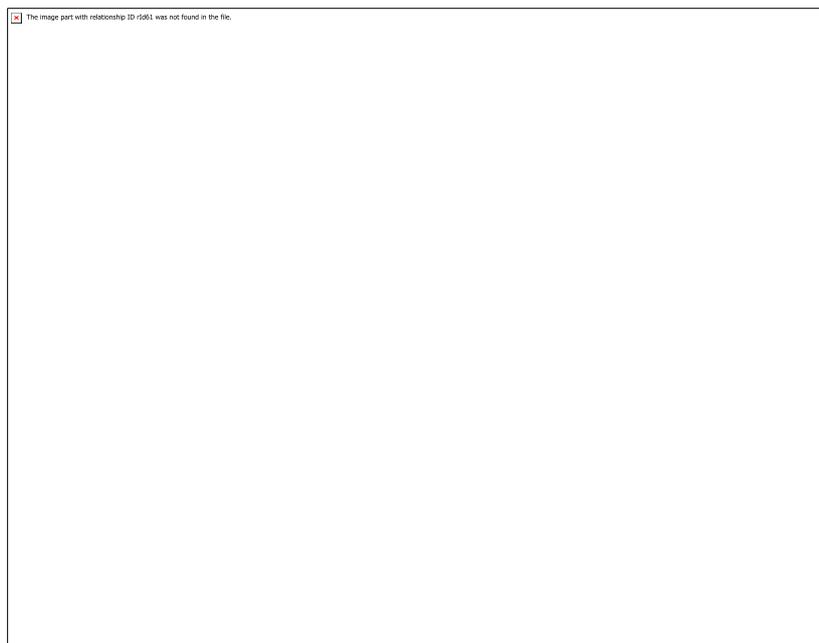
**Schéma 4-4** : Voie de synthèse d'une porphyrine portant deux groupements différents **X** et **Y** sur les positions *méso* 5,15 et 10,20.

La synthèse du dipyrrométhane a été effectuée selon les conditions opératoires décrites par Lindsey.<sup>114</sup> Cette méthode consiste à faire réagir un équivalent de 2-nitrobenzaldéhyde avec deux équivalents de pyrrole (**Schéma 4-5**). Cette réaction est réalisée sous atmosphère contrôlée d'argon et à l'abri de la lumière, avec une quantité catalytique d'acide chlorhydrique. Après purification sur gel de silice et recristallisation dans un mélange acétate d'éthyle/hexane 2/98, le dipyrrométhane **5** est obtenu avec un rendement de 71 %.



**Schéma 4-5** : Synthèse du dipyrrométhane **5**.

La synthèse de la porphyrine **6** a été réalisée à partir du dipyrrométhane **5** et du benzaldéhyde dans les conditions de Lindsey<sup>115</sup> (**Schéma 4-6**). Ces conditions consistent à utiliser les deux réactifs en quantités stœchiométriques avec des concentrations modérées dans le chloroforme en présence d'une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique. Cette réaction permet d'obtenir un porphyrinogène, composé intermédiaire ne comportant que huit doubles liaisons. Ce dernier est ensuite oxydé par la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*para*-benzoquinone (DDQ) pour conduire à la porphyrine **6**. Cette porphyrine est présente sous forme de deux atropoisomères : un atropoisomère de géométrie  $\langle\langle$  sur lequel les deux fonctions nitro sont du même côté du plan de la porphyrine et un atropoisomère de géométrie  $\alpha\beta$  sur lequel les fonctions nitro sont de part et d'autre du plan de la porphyrine. Les deux atropoisomères se sont avérés inséparables par chromatographie sur gel de silice. La réduction des fonctions nitro a donc été conduite sur le mélange des deux atropoisomères dans l'acide chlorhydrique à 37 % en présence du chlorure stanneux. Après neutralisation de l'acide par une solution de potasse, la porphyrine **7** est obtenue avec un rendement de 15 %. Les deux atropoisomères de la porphyrine, portant les deux fonctions amine, ont pu être séparées par chromatographie sur gel de silice et la porphyrine **7- $\alpha\alpha$**  a été obtenue avec un rendement de 12%. Pour conserver une topologie générale similaire, seul l'atropoisomère  $\alpha\alpha$  ayant deux groupements amino du même côté par rapport au plan de la porphyrine a été inclus dans cette étude.



**Schéma 4-6** : Synthèse de la porphyrine **7** à partir du précurseur dipyrrométhane.

#### 4.2.1.2 Synthèse de l'aminophénylporphyrine ayant une seule fonction amine

La condensation de 4 équivalents de pyrrole et d'un équivalent d'*ortho*-nitrobenzaldéhyde avec 3 équivalents de benzaldéhyde dans le chloroforme avec et en présence d'acide trifluoroacétique (TFA) à température ambiante conduit à la formation d'un porphyrinogène, le composé intermédiaire qui sera ensuite oxydé par la DDQ. Ainsi, après purification par chromatographie sur gel de silice la porphyrine **10** a été obtenue avec un rendement de 7% (**Schéma 4-7**).



**Schéma 4-7** : Synthèse de la porphyrine **10**.

Par la suite, la fonction nitro de la porphyrine **10** a été réduite dans l'acide chlorhydrique concentré (37%) en présence de chlorure stanneux à température ambiante. Après neutralisation à 0°C par une solution de potasse plusieurs extractions avec le dichlorométhane ont été faites. La purification a été réalisée par chromatographie sur gel de silice et la porphyrine **11** a été obtenue avec un rendement de 68% (**Schéma 4-8**).



**Schéma 4-8** : Synthèse de la porphyrine **11**.

À partir de ces deux aminophénylporphyrines **7- $\alpha\alpha$**  et **11**, la synthèse des deux catalyseurs **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im** a été faite suivant le même mode opératoire.

## 4.2.2 Introduction des espaceurs préorganisés

Nous avons utilisé une stratégie synthétique similaire à celle que nous avons précédemment décrite dans le **chapitre 2** pour le catalyseur **Fe-4-Im**. Lorsque les groupes amino sont en position *ortho* des *méso*-aryles des porphyrines (**7** et **11**), le motif aryl-amide-aryle semi-rigide obtenu s'est révélé optimal pour positionner les groupes fonctionnels de manière préorganisée près de la sphère de coordination de l'ion métallique se trouvant au centre de la porphyrine.<sup>[118–121]</sup> Un excès du chlorure de l'acide 3-(chlorométhyl)benzoïque est ajouté sous atmosphère d'argon aux solutions d'aminophénylporphyrine, dissoutes dans le THF à 0 °C. La purification a été réalisée par chromatographie sur colonne de silice pour chaque porphyrine et les composés **8** et **12** ont été obtenus avec des rendements de 77% et 72% respectivement (**Schéma 4-9**).



**Schéma 4-9** : Synthèse des composés **8** et **12**.

### 4.2.3 Insertion du Fer

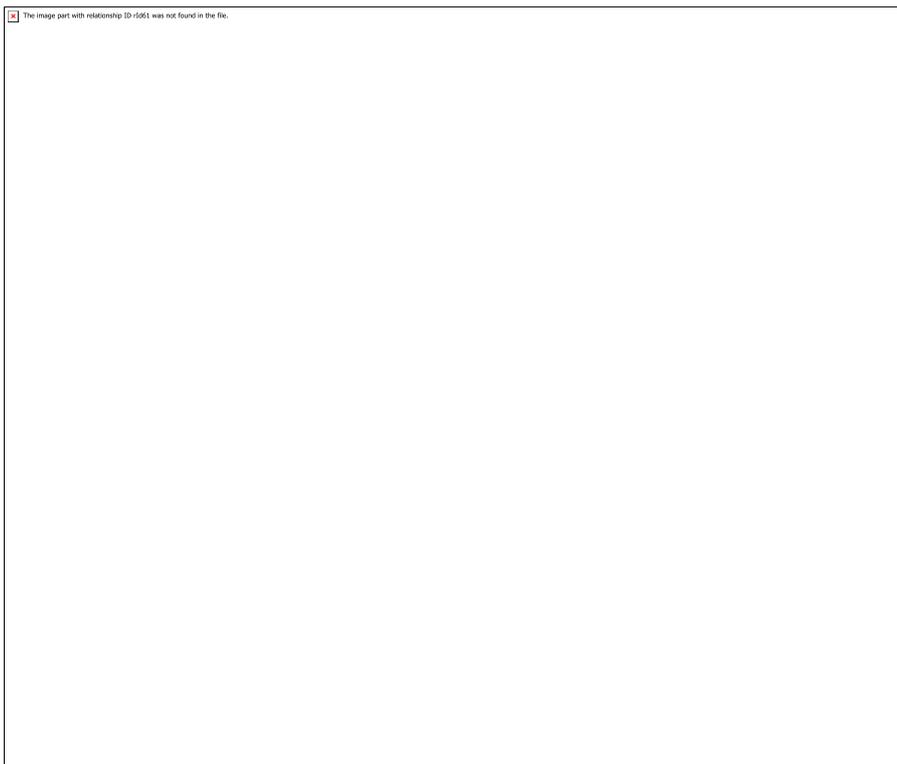
L'insertion du métal dans les porphyrines **8** et **12** a été effectuée dans le THF en présence de dix équivalents de bromure de Fer (II) et vingt équivalents de 2,6-lutidine. Après agitation pendant une nuit à température ambiante dans la boîte à gants le mélange réactionnel de chaque composé a été évaporé et la porphyrine résultante a été dissoute dans du chloroforme puis extraite avec une solution de HCl (1M). La phase organique a été filtrée et purifiée sur colonne de silice pour donner les complexes **9** et **13** avec des rendements de 82% et 89% respectivement (Schéma 4-10).



Schéma 4-10 : Synthèse des composés **9** et **13**.

### 4.2.4 Introduction des groupements méthylimidazoliums

Afin d'introduire les groupements méthylimidazoliums, chacun des complexes **9** et **13** a été dissous dans la DMF anhydre sous atmosphère d'argon, puis le 1-méthylimidazole a été ajouté à chaque solution à 100 °C. Après 24 heures d'agitation, l'ajout de de l'éther diéthylique à température ambiante donne un précipité violet qui a été filtré et lavé avec de l'éther diéthylique pour donner les porphyrines de Fer **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im** avec des rendements de 91% et 82% respectivement (Schéma 4-11).



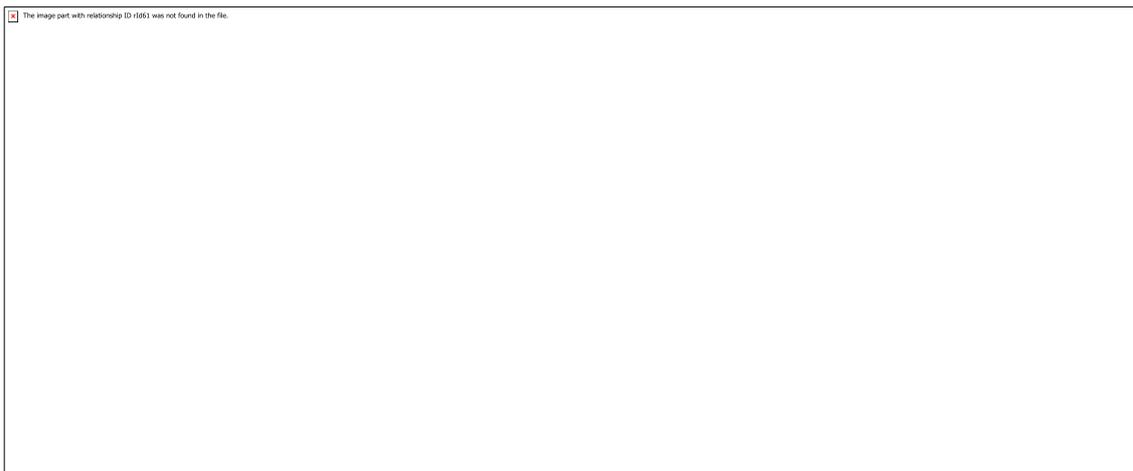
**Schéma 4-11** : Synthèse des porphyrines **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im**.

### **4.3 Étude des propriétés électrocatalytiques en milieu organique**

#### **4.3.1 Voltammétrie cyclique du catalyseur Fe-2-Im**

Sous atmosphère d'argon, dans la DMF, la CV du **Fe-2-Im** présente trois vagues réversibles d'oxydoréduction. Un déplacement d'environ 200 mV plus négatif, en comparaison avec **Fe-4-Im**, pour la troisième vague de réduction a été observé (**Tableau 4-1**).

Sous CO<sub>2</sub>, la CV du **Fe-2-Im** présente aussi ces trois vagues réversibles d'oxydoréduction. L'intensité du courant catalytique est beaucoup plus intense que celle observée avec **Fe-4-Im**. La réduction du CO<sub>2</sub> se produit à  $E_{cat}^0 = -1,179$  V vs. NHE, une valeur 210 mV plus négative que celle de **Fe-4-Im** dans les mêmes conditions expérimentales (**Figure 4-1** et **Tableau 4-1**).

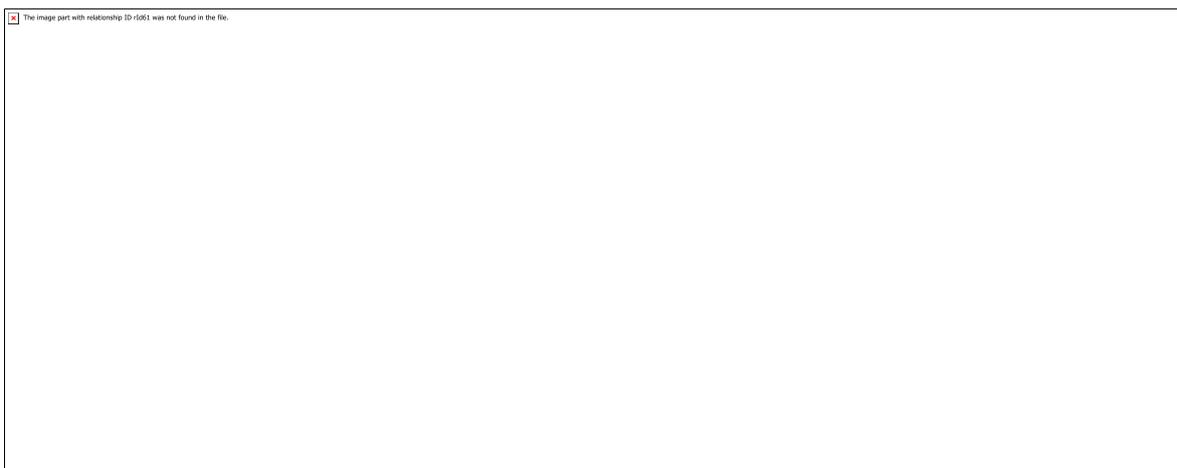


**Figure 4-1** : CV d'une solution de 1 mM du **Fe-2-Im** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et de CO<sub>2</sub> (droite).

Diviser par deux le nombre de bras méthylimidazoliums nous a permis de confirmer dans un premier temps notre hypothèse concernant la contribution collective des quatre groupements méthylimidazoliums à la périphérie de la porphyrine aux interactions électrostatiques avec l'adduit intermédiaire [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>]. Dans un second temps, ceci nous a également permis de réduire la surtension tout en améliorant l'activité catalytique de ce catalyseur par rapport à celles de la porphyrine de référence **FeTPP**.

### 4.3.2 Voltammétrie cyclique du catalyseur **Fe-1-Im**

Comme observé pour **Fe-4-Im** et **Fe-2-Im**, sous atmosphère d'argon, la CV du **Fe-1-Im** présente trois vagues d'oxydoréduction réversibles. Le premier impact direct de la diminution du nombre de groupements méthylimidazoliums est un décalage cathodique de 360 mV pour la troisième vague de réduction (Fe<sup>I/0</sup>) par rapport au catalyseur **Fe-4-Im** (**Figure 4-2** et **Tableau 4-1**). Sous CO<sub>2</sub>, le courant catalytique est beaucoup plus élevé que celui de **Fe-4-Im** et **Fe-2-Im**. Le potentiel standard de réduction du CO<sub>2</sub> est déplacé cathodiquement d'une valeur de 388 mV par rapport à celui de **Fe-4-Im** ( $E_{cat}^0 = -1,357$  V).



**Figure 4-2 :** CV d'une solution de 1mM du **Fe-4-Im** (rouge), **Fe-2-Im** (vert) et **Fe-1-Im** (violet) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M de TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et sous CO<sub>2</sub> (droite).

Sous argon, dans un solvant organique en présence d'eau comme source de protons, le potentiel de la troisième vague se déplace cathodiquement en allant de **Fe-4-Im** à **Fe-2-Im** et à **Fe-1-Im**. Ce déplacement significatif indique que, comme pour l'effet inductif, la stabilisation des formes anioniques du catalyseur (les états formels Fe<sup>I</sup> et Fe<sup>0</sup>) par les bras méthylimidazoliums est également un effet cumulatif. Sous CO<sub>2</sub>, les trois voltammogrammes cycliques des trois catalyseurs présentent un courant catalytique important sur la troisième vague de réduction (**Figure 4-2** droite). Par contre, l'intensité du courant catalytique diminue en allant de **Fe-1-Im** à **Fe-2-Im** à **Fe-4-Im** : donc plus on augmente le nombre de bras méthylimidazoliums, plus la surtension diminue et la cinétique de la réaction devient moins rapide.

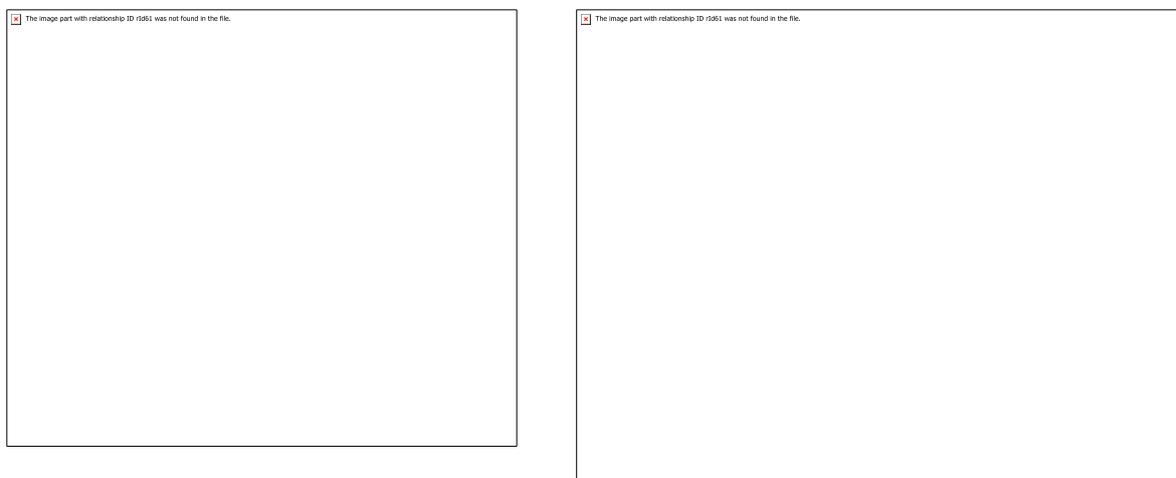
|         | $E$ (Fe <sup>III/II</sup> ) | $E$ (Fe <sup>II/I</sup> ) | $E$ (Fe <sup>I/0</sup> ) | $E^0_{cat}$ |
|---------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------|
| FeTPP   | 0,091                       | -0,857                    | -1,460                   | -1,420      |
| Fe-4-Im | 0,103                       | -0,733                    | -1,045                   | -0,969      |
| Fe-2-Im | 0,083                       | -0,781                    | -1,226                   | -1,179      |
| Fe-1-Im | 0,104                       | -0,813                    | -1,407                   | -1,357      |

**Tableau 4-1 :** Potentiels redox et catalytiques (en V vs. NHE) pour la réduction du CO<sub>2</sub> des complexes **FeTPP**, **Fe-4-Im**, **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im** dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O.

Dans le but de mieux comparer les performances électrochimiques observées pour les trois catalyseurs, nous avons appliqué la méthode *FOWA* et nous avons tracé les deux diagrammes de *Tafel* et *Iron-Law* introduits dans le **chapitre 1**.

### 4.3.3 Application de la méthode *FOWA*

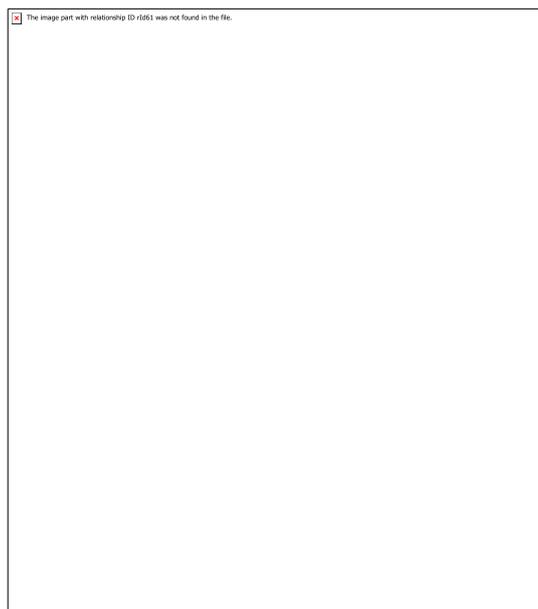
Le tracé du paramètre cinétique  $\log TOF_{max}$  par rapport à la surtension<sup>[56]</sup> illustre les effets importants des substituants de la porphyrine sur le comportement électrocatalytique du complexe (**Figure 4-3**). En effet, les résultats obtenus avec les porphyrines contenant des nombres différents de motifs méthylimidazoliums ont révélé une relation structure/réactivité évidente, illustrée par une augmentation de la *TOF* et de la surtension de la réaction quand le nombre de groupements méthylimidazoliums décroît (de quatre pour le catalyseur **Fe-4-Im**, puis à deux pour le catalyseur **Fe-2-Im** et à un pour le catalyseur **Fe-1-Im**). De ces résultats on peut également tirer une corrélation linéaire pour l'effet électrostatique à travers l'espace, comme celle observée pour l'effet inductif à travers les liaisons chimiques. Cet effet électrostatique est cependant caractérisé par des cinétiques de réaction nettement plus élevées (**Figure 4-3**).



**Figure 4-3** : Tracé de *Tafel* de **FeTPP** (noir), **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu), **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan), **Fe-4-Im** (rouge), **Fe-2-Im** (vert) et **Fe-1-Im** (violet) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O (droite). Tracé de corrélation entre  $(RT \ln 10 / F) \log k_{cat}$  et  $E_{cat}^0$  (gauche) en utilisant  $E_{cat}^0 = E_{Fe^{I/0}}$ . Les performances catalytiques du **FeTPP** non fonctionnalisé (noir) et des dérivés fluorés **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu) et **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan) sont incluses pour pouvoir faire une comparaison dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous avons précédemment attribué l'amélioration des performances catalytiques observées dans le cas du catalyseur **Fe-4-Im** par rapport au catalyseur **FeTPP** et à ses dérivés fluorés au rôle supplémentaire joué par les groupements méthylimidazoliums chargés positivement dans la stabilisation de l'intermédiaire réactionnel  $[\text{Fe}^{\text{I}}-\text{CO}_2^{\cdot-}]$  chargé négativement par des interactions électrostatiques à travers l'espace.<sup>[138]</sup>

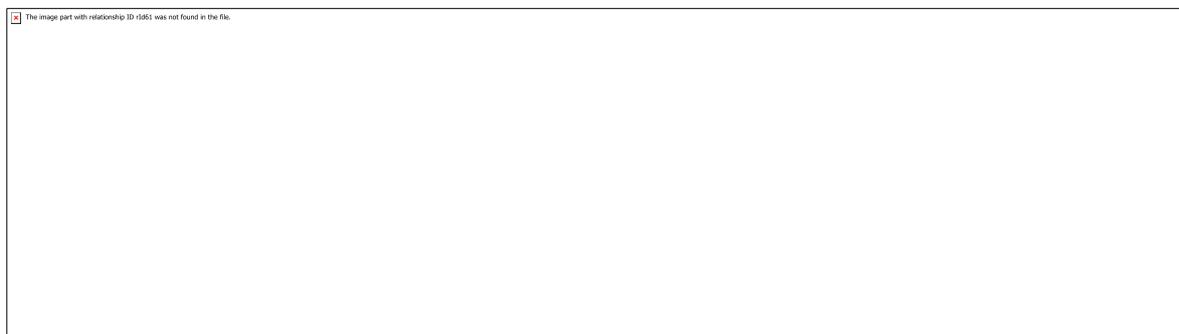
Il est important de noter qu'une différence marquante entre la pente des corrélations linéaires correspondante aux effets électrostatiques et celle des effets inductifs peut être clairement observée. Le coefficient de corrélation extrait du tracé du  $\log TOF$  en fonction de la surtension (**Figure 4-3** droite), varie de  $118 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  en  $TOF$  pour les dérivés fluorés à  $66 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  en  $TOF$  pour les dérivés de méthylimidazoliums. Mayer et collaborateurs ont montré que, dans le cas de la réduction de l' $\text{O}_2$  par des porphyrines de Fer, que la modification de différents paramètres intervenant dans l'étape cinétiquement déterminante, comme le paramètre catalytique intrinsèque du potentiel  $E_{\text{Fe}^{\text{III/II}}}^0$  (par des modifications du catalyseur au niveau du ligand) ou les conditions catalytiques telles que le pKa de l'acide et sa concentration, peuvent engendrer des valeurs différentes de coefficient de corrélation.<sup>[139-141]</sup> Cependant, Costentin et Savéant ont rapporté que de telles corrélations n'existent qu'au sein de la même famille de catalyseurs dans lesquelles les effets électroniques de la structure influencent de manière similaire le potentiel standard des catalyseurs d'une part, et la thermodynamique et la cinétique de l'étape cinétiquement déterminante d'autre part.<sup>[142]</sup> Nous avons constaté pour la première fois que dans cette famille de porphyrines de Fer comportant les fonctions méthylimidazoliums, l'ensemble des effets électrostatiques à travers l'espace influence également l'étape cinétiquement déterminante pour la réduction du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$ , ce qui se traduit par la corrélation observée dans le diagramme  $\log TOF$  en fonction de la surtension (**Figure 4-4**).



**Figure 4-4 :** Comparaison de la *TOF* calculée par la méthode *FOWA* en fonction des surtensions. **FeTPP** (noir), **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu), **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan), **Fe-4-Im** (rouge), **Fe-2-Im** (vert) et **Fe-1-Im** (violet) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O.

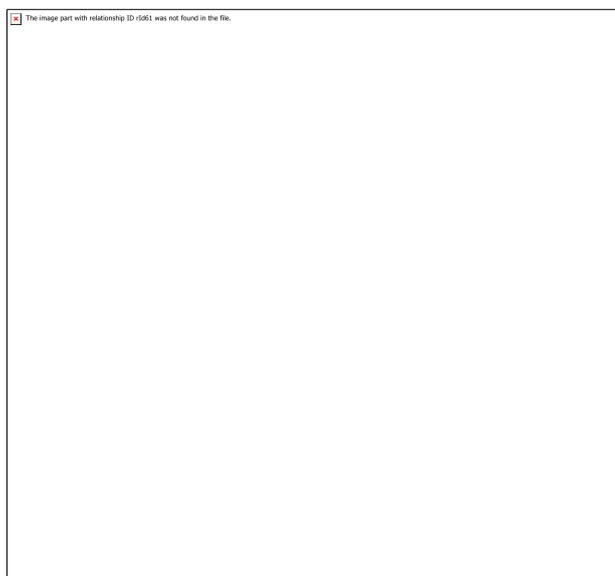
#### 4.3.4 Constante d'association du CO<sub>2</sub>

Pour mieux comprendre l'effet du nombre de bras méthylimidazoliums sur la cinétique globale de la réaction, nous avons calculé les constantes d'association du CO<sub>2</sub> pour chaque catalyseur (méthode détaillée dans le **chapitre 2 paragraphe 2.4.4**). La constante d'association du CO<sub>2</sub> de la forme active a été estimée en enregistrant les CV dans la DMF anhydre saturée en CO<sub>2</sub> et en absence de source de protons, ce qui empêche toute activité catalytique (**Figure 4-5**).



**Figure 4-5 :** CV du **Fe-4-Im**, **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im** (de gauche à droite) sous atmosphère d'argon (noir) et sous CO<sub>2</sub> (rouge) dans la DMF anhydre à une vitesse de balayage  $v = 1$  V/s.

Les constantes d'association obtenues en utilisant la méthode proposée par Ingle <sup>[133]</sup> montrent qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la constante d'association du CO<sub>2</sub> et le nombre de groupements méthylimidazoliums (**Figure 4-6**). Cependant, **Fe-4-Im** et **Fe-2-Im** ont une constante d'association du CO<sub>2</sub> (14,3 M<sup>-1</sup> et 18 M<sup>-1</sup>, respectivement) plus élevée par rapport à celle du catalyseur **Fe-1-Im** (2,1 M<sup>-1</sup>) qu'elle même est plus élevée que celle de la porphyrine **FeTPP** non fonctionnalisée (0,9 M<sup>-1</sup>). Les valeurs proches de la constante d'association du CO<sub>2</sub> entre les catalyseurs à deux et quatre bras méthylimidazoliums suggèrent qu'un minimum de deux groupements méthylimidazoliums sont impliqués dans la capture "efficace" du CO<sub>2</sub>.

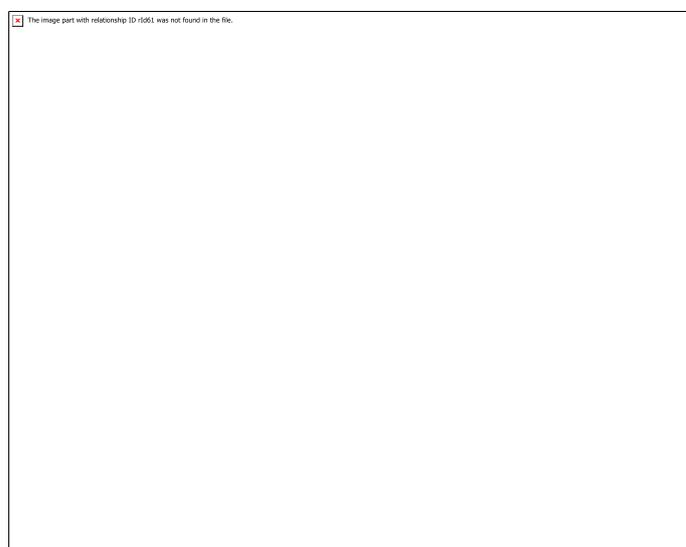


**Figure 4-6** : Comparaison de la constante d'association du CO<sub>2</sub> pour les complexes de porphyrine de Fer modifiés en fonction du nombre de groupements méthylimidazoliums.

#### 4.3.5 Effet cinétique isotopique (KIE)

Les étapes de protonation qui suivent l'association du CO<sub>2</sub> sont souvent considérées comme l'étape cinétiquement déterminante de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> par les porphyrines de Fer.<sup>[52,143]</sup> Le KIE ( $KIE = k_{cat,H_2O}/k_{cat,D_2O}$ ) a été mesuré pour chacun des dérivés de méthylimidazoliums en utilisant H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O comme source de proton ou de deutérium respectivement. **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im** ont tous les deux montré un KIE primaire normal de respectivement 1,12 et 1,02, mais il est intéressant de noter que **Fe-4-Im** a montré un KIE primaire inverse important de 0,43 (**Figure 4-7**). Comparé aux dérivés **Fe-2-Im** et **Fe-**

**1-Im**, le catalyseur **Fe-4-Im** a en effet une configuration unique où les quatre piliers méthylimidazoliums forment un canal chargé positivement au-dessus du centre du métal. Cette configuration peut induire un nanoconfinement des molécules d'H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O, ce qui pourrait expliquer le comportement particulier du catalyseur **Fe-4-Im**. Récemment, un tel nanoconfinement des molécules d'eau a été étudié dans divers liquides ioniques, y compris ceux à base de groupements méthylimidazoliums.<sup>[144–146]</sup> La tendance non linéaire de la constante d'association du CO<sub>2</sub> et la KIE, à partir des données expérimentales initiales présentées ici, en ce qui concerne le nombre de groupements méthylimidazoliums dans la seconde sphère de coordination des porphyrines de Fer indique un changement de l'étape cinétiquement déterminante lors du passage de **Fe-4-Im** à **Fe-2-Im** et à **Fe-1-Im**.



**Figure 4-7 :** Comparaison de la constante d'association du CO<sub>2</sub> et de la KIE pour les complexes de porphyrine de Fer modifiés en fonction du nombre de groupements méthylimidazoliums.

#### 4.4 Combinaison de l'effet électronique et de l'interaction électrostatique

Comme nous l'avons vu plus haut, les effets inductifs à travers les liaisons chimiques et les interactions électrostatiques à travers l'espace peuvent être utilisés pour ajuster le potentiel redox du couple Fe<sup>I/0</sup> et ainsi déplacer le potentiel catalytique de la réduction du CO<sub>2</sub> vers des valeurs plus positives. En outre, les interactions électrostatiques à travers l'espace possèdent un rôle supplémentaire qui se représente dans l'amélioration de la vitesse de la réaction grâce à la

stabilisation à travers l'espace de l'intermédiaire  $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{-CO}_2^{\cdot-}]$ . Afin d'étudier les modifications catalytiques que l'association de ces deux effets peut engendrer, nous avons développé un nouveau catalyseur analogue **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** combinant six groupements fluor (comme groupements électroattracteurs à travers les liaisons chimiques) et un bras méthylimidazolium (pour induire les interactions électrostatiques à travers l'espace).

#### 4.4.1 Synthèse du catalyseur Fe-F<sub>6</sub>-1-Im

Comme déjà décrit pour la synthèse du catalyseur **Fe-1-Im**, la condensation de 4 équivalents de pyrrole et d'un équivalent d'*ortho*-nitrobenzaldéhyde avec 3 équivalents de di-*ortho* fluorobenzaldéhyde aboutit à la porphyrine mono-(*ortho*-nitrophényle)porphyrine **14** avec un rendement de 5,6%, qui a été ensuite réduite à l'analogue aminé **15**. À cette aminophénylporphyrine obtenue avec 57% de rendement, l'espaceur benzylique a été introduit par une réaction du chlorure de l'acide 3-(chlorométhyl)benzoïque sur les groupements amines de la porphyrine et pour donner le composé **16**, avec un rendement de 91%. Dans l'étape suivante de cette synthèse, un sel de bromure de Fer (II) a été utilisé en présence d'une base pour insérer l'ion Fer dans la cavité de coordination N<sub>4</sub> de la porphyrine. Le complexe de Fer **17** obtenu avec un rendement de 88% a été ensuite traité avec une quantité stoechiométrique de N-méthylimidazole pour remplacer le chlorure benzylique par un groupement méthylimidazolium, et ainsi aboutir au catalyseur ciblé **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** avec un rendement de 89% (Schéma 4-12).

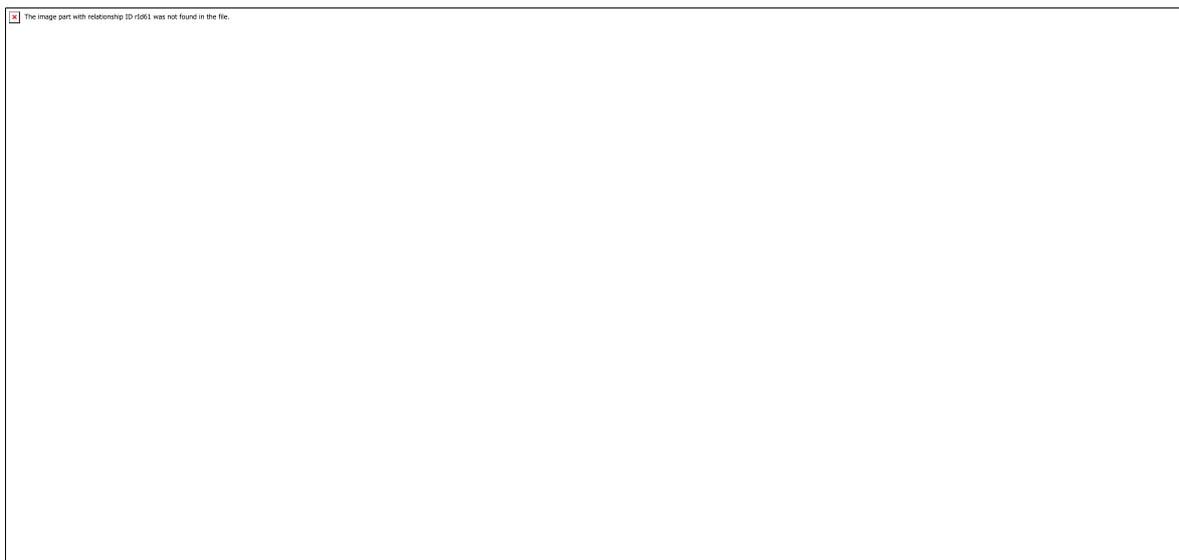
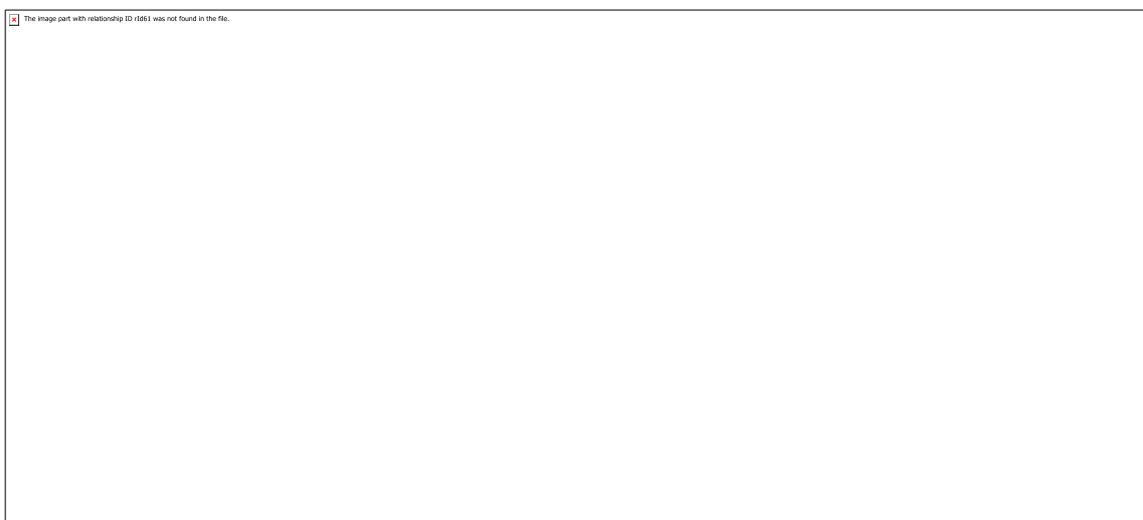


Schéma 4-12 : Voix de synthèse du catalyseur **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im**.

#### 4.4.2 Étude électrochimique par voltammétrie cyclique

Le voltammogramme cyclique enregistré sous atmosphère d'argon montre trois vagues d'oxydoréduction réversibles, avec un déplacement anodique du potentiel de la troisième vague par rapport à **FeTPPF<sub>8</sub>** et **Fe-1-Im** (**Figure 4-8**).

Sous CO<sub>2</sub>, l'intensité du courant catalytique est beaucoup moins importante que celle du **Fe-1-Im** et presque similaire à celle du **FeTPPF<sub>8</sub>**. En effet, le **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** présente un potentiel catalytique 90 mV plus positif que celui de son analogue non fluoré **Fe-1-Im**. **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** réduit donc le CO<sub>2</sub> à un potentiel catalytique plus proche de celui de **FeTPPF<sub>8</sub>** ( $E_{cat}^0 = -1,266$  V et  $E_{cat}^0 = -1,296$  V pour **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** et **FeTPPF<sub>8</sub>** respectivement).



**Figure 4-8** : CV d'une solution de 1 mM du **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** (orange), **Fe-1-Im** (mauve) et **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu) dans 9:1 DMF/H<sub>2</sub>O contenant 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> à 25 °C sous atmosphère d'argon (gauche) et CO<sub>2</sub> (droite).

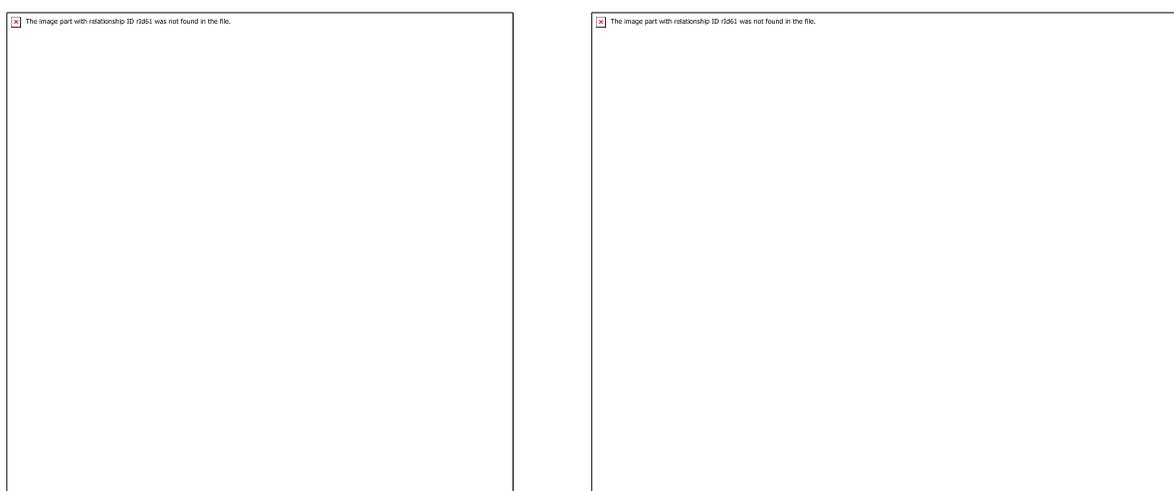
Afin de comparer l'activité de ce catalyseur pour la réduction du CO<sub>2</sub> avec son analogue non fluoré **Fe-1-Im** et la porphyrine comportant huit groupements fluor sans aucun groupement méthylimidazolium qui peut interagir avec le Fe-CO<sub>2</sub> à travers l'espace, on a eu recours à la méthode *FOWA*.

#### 4.4.3 Application de la méthode *FOWA*

En appliquant la méthode *FOWA*, l'analyse du courant catalytique observé avec le catalyseur **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** sous atmosphère de CO<sub>2</sub> confirme la contribution des deux effets

électroniques et électrostatiques. En effet, la courbe qui représente le tracé de *Tafel* de **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** ainsi que la représentation de ce dernier sur le diagramme de *Iron-Law* se situent entre les courbes et représentations de **Fe-1-Im** et **FeTPPF<sub>8</sub>** (**Figure 4-9**).

Cependant, grâce à la stabilisation spatiale de l'intermédiaire  $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{-CO}_2^{\cdot-}]$  par le groupement méthylimidazolium, le **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** présente une valeur *TOF* beaucoup plus élevée que les catalyseurs ayant seulement des groupements électroattracteurs tels que **FeTPPF<sub>8</sub>** et **FeTPPF<sub>20</sub>** (**Figure 4-8**). La performance catalytique de **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** se situe entre les corrélations linéaires à travers la structure (effets électroattracteurs) et à travers l'espace (interactions électrostatiques), ce qui montre qu'un niveau supplémentaire d'ajustement des propriétés électrocatalytiques des porphyrines de Fer peut être obtenu en combinant les effets inductifs et les interactions électrostatiques à travers l'espace.



**Figure 4-9** : Tracé de *Tafel* (gauche) et de *Iron-Law* (droite) des différents catalyseurs **FeTPP** (noir), **FeTPPF<sub>8</sub>** (bleu), **FeTPPF<sub>20</sub>** (cyan), **Fe-4-Im** (rouge), **Fe-2-Im** (vert), **Fe-1-Im** (violet) et **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** (orange) dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous avons constaté que la surtension des catalyseurs **Fe-4-Im**, **Fe-2-Im** et **Fe-1-Im** augmente avec le nombre d'unités de méthylimidazoliums embarquées (230 à 430 à 620 mV, respectivement), mais reste toujours plus faible que celle de tétraphénylporphyrine de Fer mère **FeTPP** (680 mV). Il est important de noter que nous avons constaté un gain de six ordres de grandeur pour les *TOF* en passant du catalyseur tétra- au mono-substitué. En conséquence, conformément à la théorie électrostatique de Warshel qui explique la réactivité inégale des enzymes,<sup>[147-149]</sup> nous avons constaté que la tendance des performances électrocatalytiques des

modèles impliquant des interactions électrostatiques à travers l'espace dépasse la stratégie classique des effets électroniques. Ceci est également confirmé par le complexe **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** dont la *TOF* est de trois ordres de grandeur supérieur au dérivé **FeTPPF<sub>8</sub>**, pour une surtension similaire.

#### 4.4.4 Constante d'association du CO<sub>2</sub> et effet cinétique isotopique KIE

Nous avons précédemment observé que, malgré la différence de leurs valeurs des potentiels de la troisième vague  $E_{Fe^{I/0}}$  (**chapitre 2**), les complexes **FeTPP**, **FeTPPF<sub>8</sub>** et **FeTPPF<sub>20</sub>** présentent des constantes d'association du CO<sub>2</sub> similaires ( $K_{CO_2} = 0,9 M^{-1}$ ), ce qui indique que le caractère nucléophile des espèces Fe<sup>0</sup> dans ces trois complexes n'a pas d'effet significatif sur l'association du CO<sub>2</sub>. Comme mentionné précédemment, la présence d'un bras méthylimidazolium dans **Fe-1-Im** augmente la constante d'association du CO<sub>2</sub> ( $K_{CO_2} = 2,1 M^{-1}$ ). Cependant, l'introduction de six atomes de fluor comme groupements électroattracteurs (**Fe-F<sub>6</sub>-1-Im**) n'affecte pas la constante d'association du CO<sub>2</sub> ( $K_{CO_2} = 2,1 M^{-1}$ ) bien qu'elle déplace  $E_{Fe^{I/0}}$  de + 90 mV (**Figure 4-10**). En outre, la dérivée fluorée **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** a une valeur de KIE primaire plus élevée (2,71) par rapport à **Fe-1-Im** (1,02) ou **FeTPPF<sub>8</sub>** (1,27), ce qui indique que la combinaison de groupements fluor électroattracteurs et de groupements méthylimidazoliums cationiques induit une dépendance plus importante de la cinétique globale de la réaction par rapport à l'étape de protonation.



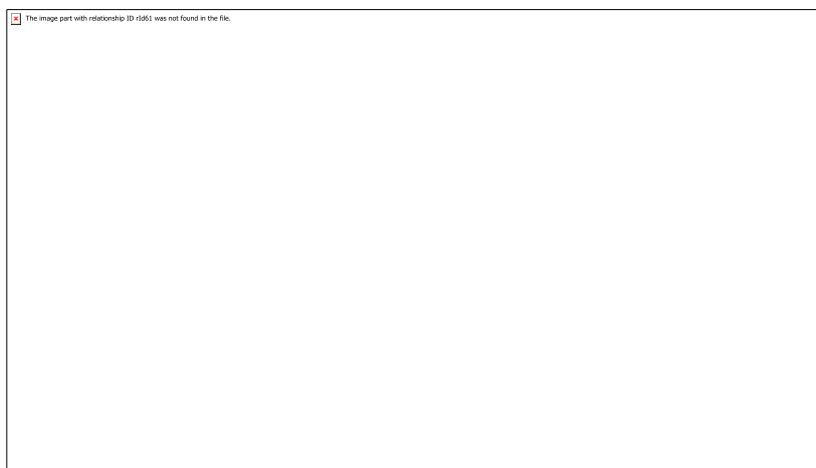
**Figure 4-10** : Comparaison de la constante d'association du CO<sub>2</sub> et du KIE entre **Fe-1-Im** et **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im**.

Malgré les effets négatifs des groupements fluor sur la cinétique de la réaction, une augmentation notable de la *TOF* de **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** a été observée mais sans atteindre la corrélation linéaire établie à travers l'espace avec les groupements méthylimidazoliums. Ceci souligne qu'une contribution différente à la vitesse de réaction de l'association du CO<sub>2</sub> et des étapes de protonation est en jeu ici, et pas seulement le résultat de l'accumulation de chacun des effets indépendants. Cette question sera approfondie par d'autres recherches expérimentales et théoriques actuellement menées dans notre groupe.

Après avoir étudié les propriétés électrochimiques de nos différents catalyseurs comportant les bras méthylimidazoliums, nous allons maintenant nous intéresser à vérifier la sélectivité de ces derniers lors de la réduction du CO<sub>2</sub>.

#### 4.5 Électrolyse préparative par les catalyseurs **Fe-2-Im**, **Fe-1-Im** et **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im**

L'analyse par GC de l'espace mort de la cellule où se déroule la réaction électrochimique au cours des expériences d'électrolyse préparative a confirmé que pour les trois catalyseurs, le courant catalytique observé correspond exclusivement à la réduction à 2 électrons du CO<sub>2</sub> en CO avec un rendement faradique allant de 89 à 93% (**Figure 4-11**, **Tableau 4-2**).



**Figure 4-11** : Densité de courant d'électrolyse en fonction du temps pour les catalyseurs **Fe-1-Im** (rouge), **Fe-2-Im** (bleu) et **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** (orange) dans la DMF saturée en CO<sub>2</sub> contenant 5,55 M H<sub>2</sub>O et 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>. (Les données correspondantes pour **Fe-4-Im** sont indiquées dans le deuxième chapitre **Figure 2-13**).

Le rendement faradique est déterminé à partir de la pente de la courbe représentant  $Q_{\text{théo}}$  en fonction de  $Q_{\text{exp}}$  pour la réduction à 2 électrons du CO<sub>2</sub> en CO.  $Q_{\text{théo}}$  est la charge totale

passée calculée en intégrant les courbes de courant en fonction du temps, tandis que  $Q_{\text{exp}}$  est la charge totale dérivée de la quantité de CO (mol) détectée par GC :  $Q_{\text{exp}} = 2 \times F \times n_{\text{CO}}$ .

| Catalyseur                   | Concentration/mM | Solvant                  | $E_{\text{app}}$ / V vs. NHE | FE  |
|------------------------------|------------------|--------------------------|------------------------------|-----|
| <b>Fe-4-Im</b>               | 0,50             | H <sub>2</sub> O         | -0,95                        | 91% |
| <b>Fe-2-Im</b>               | 0,47             | 9:1 DMF/H <sub>2</sub> O | -1,17                        | 93% |
| <b>Fe-1-Im</b>               | 0,50             | 9:1 DMF/H <sub>2</sub> O | -1,36                        | 89% |
| <b>Fe-F<sub>6</sub>-1-Im</b> | 0,42             | 9:1 DMF/H <sub>2</sub> O | -1,26                        | 92% |

**Tableau 4-2** : Résumé des paramètres dérivés des expériences d'électrolyse à un potentiel appliqué ( $E_{\text{app}}$ ) montrant le rendement faradique pour chaque catalyseur.

#### 4.6 Conclusion

Les effets électroniques à travers les liaisons chimiques des groupements donneurs ont généralement été intégrés dans des complexes moléculaires pour moduler les propriétés électroniques et catalytiques des complexes métalliques. Pour la réduction du CO<sub>2</sub>, la présence de groupements électroattracteurs a conduit à atteindre un compromis entre une baisse de la surtension et la diminution de l'activité électrocatalytique. Dans le but d'améliorer les propriétés électrocatalytiques des catalyseurs moléculaires, les chimistes ont réussi à mettre en œuvre différentes fonctionnalités telles que des groupements donneurs de liaison hydrogène, des relais de transferts de protons et des groupements induisant des interactions électrostatiques dans la seconde sphère de coordination, qui ont contribué à moduler les deux paramètres électrochimiques. Les catalyseurs qui possèdent les plus faibles surtensions à des fréquences de renouvellement élevées sont deux dérivés de la porphyrine de Fer comportant des fonctions cationiques de triméthyl-alkyl-ammoniums et de méthylimidazoliums. Une telle approche s'inspire des interactions électrostatiques qui prévalent dans le fonctionnement des enzymes.

Nous avons présenté ici une série de systèmes de porphyrine de Fer tétra-, di- et monosubstitués par un nombre différent d'unités de méthylimidazoliums dans le but d'apporter

des informations sur le schéma structure/réactivité. Nous avons découvert que la baisse de la surtension de ces catalyseurs est fonction du nombre d'unités de méthylimidazoliums embarquées. Plus important encore, nous avons constaté un gain de six ordres de grandeur pour les fréquences de renouvellement (*TOF*) en passant du catalyseur tétra- au catalyseur monosubstitué. Il est intéressant de noter que la tendance des performances électrocatalytiques des modèles impliquant des interactions électrostatiques à travers l'espace dépasse celle observée en utilisant la stratégie classique des effets électroattracteurs à travers la liaison chimique, comme le résumant les diagrammes de *Tafel* et *Iron-Law* (**Figure 4-9**). De plus, lorsque les effets électrostatiques et électroniques d'une unité de méthylimidazolium et électroniques de six atomes de fluor sont intégrées dans un même catalyseur, nous avons remarqué un effet combiné résultant en un gain de trois ordres de grandeur dans la *TOF* avec une diminution de la surtension. D'autres travaux sont en cours dans nos laboratoires pour atteindre à la fois une compréhension théorique plus approfondie et la meilleure combinaison possible de fonctions chimiques dans la recherche de systèmes catalytiques rentables pour la réduction du CO<sub>2</sub>.



## *Conclusion et perspectives*



La façon dont la nature utilise des ressources durables pour produire des formes d'énergie constitue un point d'apprentissage particulièrement intéressant sur la façon dont nous pouvons résoudre nos problèmes de réchauffement climatique et de crise énergétique. En effet, dans ces travaux, nous avons montré que nous pouvons appliquer les connaissances clés tirées des systèmes naturels pour améliorer les systèmes électrocatalytiques conçus artificiellement pour la réduction du CO<sub>2</sub>.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé quelques aspects du développement des catalyseurs à base de porphyrine de Fer faisant appels aux effets électroniques, apport de protons, liaison hydrogène et interactions électrostatiques. En effet, les effets électroniques et les effets de la seconde sphère de coordination ont été abordés afin de modifier la surtension et d'améliorer la cinétique de la réaction ainsi que la sélectivité des produits obtenus. Nous avons également exposé certaines contributions du professeur J-M. Savéant et ses collègues pour fournir une méthode appropriée afin d'analyser l'activité électrocatalytique des complexes à base de porphyrines de Fer pour la réduction du CO<sub>2</sub> en utilisant la méthode *FOWA*.

Dans le chapitre 2, nous décrivons la stratégie qui consiste à embarquer des groupements de type liquide ionique à la périphérie d'une porphyrine de Fer. Nous avons constaté que la porphyrine de Fer incorporant quatre groupements méthylimidazoliums en géométrie  $\alpha^4$  présente une activité électrocatalytique importante à une faible surtension dans un milieu organique (9:1 DMF/H<sub>2</sub>O) grâce à des interactions électrostatiques à travers l'espace entre l'intermédiaire réactionnel [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>] et les charges positives des groupements cationiques. De plus, en raison de la nature tétracationique du catalyseur, il a même été possible d'effectuer la réduction du CO<sub>2</sub> dans l'eau, un solvant et une source de protons propre, ce qui exclut le besoin d'un donneur de protons externe. L'étude électrochimique a montré une amélioration des valeurs de *TOF* et de *TON* ainsi qu'une bonne sélectivité pour la réduction du CO<sub>2</sub> en CO tout en gardant une faible surtension.

Dans le chapitre 3, dans un premier temps, nous avons modifié le type des groupements cationiques incorporés à la périphérie de la porphyrine en utilisant des triméthyl-alkyl-ammoniums et des triéthyl-alkyl-ammoniums à la place des méthylimidazoliums. Dans un milieu organique et sous une atmosphère d'argon, nous avons remarqué un léger déplacement cathodique du potentiel de la troisième vague en allant du catalyseur **Fe-4-Im** vers **Fe-4-NMe<sub>3</sub>** vers **Fe-4-NEt<sub>3</sub>**. En comparant leur activité catalytique, sous CO<sub>2</sub>, par la méthode *FOWA* nous n'avons pas remarqué une différence significative au niveau des *TOF*. Tous ces catalyseurs

présentent des performances catalytiques similaires dans un milieu organique. Dans l'eau et sous CO<sub>2</sub> les catalyseurs incorporant des groupements méthylimidazoliums et triméthyl-alkyl-ammoniums présentent des intensités de courant catalytiques plus élevées que celle du catalyseur **Fe-4-NEt<sub>3</sub>**. Nous avons pensé que ceci peut être dû à l'encombrement stérique généré par les groupements éthyles autour de l'atome d'azote, porteur de la charge positive, qui peut diminuer la stabilisation du substrat par les interactions électrostatiques à travers l'espace et ainsi la cinétique de la réaction de la réduction du CO<sub>2</sub> est ralentie. Malgré la diminution de l'intensité du courant catalytique de ce dernier par rapport à **Fe-4-Im** et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>**, tous ces catalyseurs présentent des valeurs importantes de *TOF* et *TON* à des faibles surtensions dans un milieu organique aussi bien que dans un milieu aqueux. Dans un second temps, nous avons examiné l'effet du changement de position des bras incorporant ces groupements cationiques sur la catalyse de la réduction du CO<sub>2</sub>. Pour cela, nous avons étudié les catalyseurs **Fe-4-Im-αβαβ** et **Fe-4-NMe<sub>3</sub>-αβαβ** et nous les avons comparés à leurs analogues en géométrie α<sup>4</sup>. Les catalyseurs en géométrie αβαβ dans un milieu organique présentent une activité catalytique un peu moins importante que celle des catalyseurs en géométrie α<sup>4</sup> ce qui signifie que peut être nous avons besoin de quatre charge positive pour assurer une meilleure stabilisation de l'intermédiaire réactionnel [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>]. En examinant leurs performances catalytiques dans l'eau, nous avons remarqué que quelle que soit la topologie du catalyseur étudié (αβαβ ou α<sup>4</sup>), la différence dans l'activité catalytique n'est pas très significative et ces derniers assurent la réduction du CO<sub>2</sub> à des petites surtensions tout en maintenant de grandes valeurs de *TOF* et donc une cinétique de réaction rapide. Ceci signifie que dans l'eau, les groupements cationiques (ammoniums et imidazoliums) et leurs contre-anions sont plus dissociés, dû à la plus grande constante diélectrique de l'eau. Ceci a pour effet une plus grande interaction entre les charges cationiques et l'intermédiaire réactionnel [Fe<sup>I</sup>-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>]. La présence de deux charges positives de chaque côté du plan de la porphyrine peut assurer une activité catalytique pour la réduction du CO<sub>2</sub> similaire à celle observée quand quatre charges positives sont présentes sur le même côté du plan de la porphyrine. Enfin, l'étude de l'influence du contre-anion sur les propriétés catalytiques n'a montré aucun changement significatif pour la réduction du CO<sub>2</sub> dans un solvant organique en présence d'eau comme source de protons.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié une série de porphyrines de Fer tétra-, di- et mono-substituées avec les groupements méthylimidazoliums cationiques qui permettent de stabiliser l'intermédiaire réactionnel  $[\text{Fe}^{\text{I}}-\text{CO}_2^{\cdot-}]$  par des interactions électrostatiques à travers l'espace. Il a été constaté que la surtension est fonction du nombre de groupements méthylimidazoliums incorporés. Un gain de six ordres de grandeur dans les fréquences de renouvellement a également été observé en passant d'un catalyseur tétra- à mono-substitué. De plus, l'étude comparative par la méthode *FOWA* pour ces catalyseurs a montré que la tendance des performances catalytiques de l'interaction électrostatique à travers l'espace, un effet topologique que nous décrivons pour la première fois pour les porphyrines de Fer, dépasse l'effet électronique classique à travers les liaisons chimiques. Nous avons également montré que ces effets sont cumulatifs, en effet, la combinaison de l'effet électronique et de l'effet électrostatique dans un même catalyseur permet un gain de trois ordres de grandeur dans la *TOF* avec une diminution significative de la surtension.

Ce travail a mis en lumière certains points permettant l'élaboration de catalyseurs plus efficaces pour la réduction du  $\text{CO}_2$  comme la stabilisation de l'intermédiaire réactionnel par des interactions électrostatiques à travers l'espace. Le développement des fonctions cationiques de type liquides ioniques à proximité des centres catalytiques est une des voies les plus prometteuses pour améliorer les performances catalytiques des catalyseurs pour la réduction du  $\text{CO}_2$ . Ce travail doit ouvrir la porte à l'élaboration de nouveaux catalyseurs de type porphyrinique.

Cependant, il est nécessaire de procéder à des calculs théoriques approfondis et à des études mécanistiques plus poussées avec des expériences spectroélectrochimiques et des caractérisations spectroscopiques par RPE en essayant de capturer des intermédiaires réactionnels afin d'élucider les processus fondamentaux de cette catalyse. En effet, une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel nous permettra d'établir une relation structure-activité qui nous guidera vers une conception intelligente de nouveaux catalyseurs plus performants. La conception d'un nouveau catalyseur exige toujours un positionnement minutieux des fonctions près du produit métal-carboxylate et ceci peut être réalisé par des prédictions théoriques.

Une autre perspective peut être de fixer la porphyrine sur une surface de carbone via les techniques de *Click Chemistry* par l'intermédiaire d'un groupement azoture ( $\text{N}_3$ ) ou bien sur des graphènes via des fonctions pyrènes. Cela permettrait d'étudier cette réaction catalytique

d'un point de vue hétérogène. Enfin il est également possible d'envisager la réduction photoélectrochimique du  $\text{CO}_2$  en fixant la porphyrine de Fer sur des semi-conducteurs, un pas de plus vers les combustibles solaires. De grands défis restent à relever pour comprendre les mécanismes de la catalyse de la réduction du  $\text{CO}_2$ , qu'elle soit électrique ou photo-pilotée. Les efforts doivent se poursuivre pour élucider ces questions.



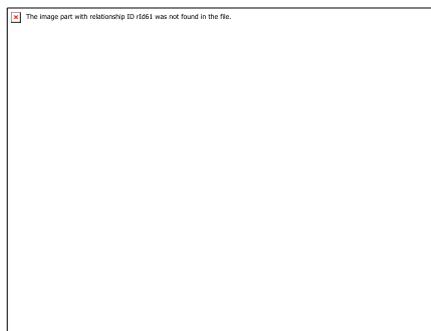
## *Partie expérimentale*



## Synthesis and characterization

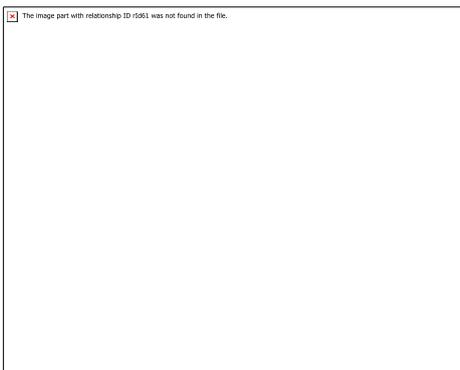
**General materials and methods:** Dimethylformamide (DMF, Aldrich 99.9%), Tetrahydrofuran (THF, Aldrich 99.8%), tetra-n-butyl ammonium hexafluorophosphate ([Bu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>, Aldrich 99%) were used as received. All other chemical reagents used in the synthetic route were obtained from commercial sources as guaranteed-grade reagents and used without further purification. Water was Milli-Q filtered (18.2 MΩ·cm at 25 °C) and the pH was adjusted to 7.0 using sodium hydroxide solution. Porphyrins TPP and TPPF<sub>20</sub> were purchased from PorphyChem. The synthesis of TPPF<sub>8</sub> as well as iron complexes of the three reference porphyrins were prepared following previously reported procedures.<sup>1</sup> The electrospray ionization mass spectrometry (ESI-HRMS) experiments were performed on TSQ (Thermo Scientific, 2009) with an ESI<sup>+</sup> method. UV-visible absorption spectroscopy measurements were performed in solution using 1 cm quartz cuvettes in a Varian Cary 5000 UV-vis-NIR spectrophotometer.

### Synthesis of 5,10,15,20-Tetrakis-(2-nitrophenyl)porphyrin: TNPPH<sub>2</sub>



In a 5 L three-neck round bottom flask equipped with a stir bar and two reflux condensers were added 2-nitrobenzaldehyde (1.32 mol, 200 g) in refluxing glacial acetic acid (3.2 L). Pyrrole (1.32 mol, 92 mL) was then slowly added to the boiling solution. The resulting dark solution was heated under reflux for 45 minutes and allowed to cool down. Once at 90°C, 500 mL of chloroform were added. The resulting mixture was filtrated and washed with chloroform and methanol to isolate the purple crystalline product. The crude product was dried for several hours, yield 36 g (14 %).

## Synthesis of 5,10,15,20-Tetrakis-(2-aminophenyl)porphyrin: TAPPH<sub>2</sub>



The four atropisomers of the **TNPPH<sub>2</sub>** (35 g) were dissolved in concentrated hydrochloric acid (1.2 L) at room temperature, in a 3 L beaker, followed by the addition of excess of SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (206 g). The resulting green mixture was stirred for 2 days, then cautiously neutralized at 0 °C with concentrated potassium hydroxyde. Chloroform (1 L) was added and the mixture stirred for 1 hour. The chloroform layer was separated and the aqueous layer washed several times with chloroform. The organic layer was concentrated in vacuum to afford a dark purple powder.

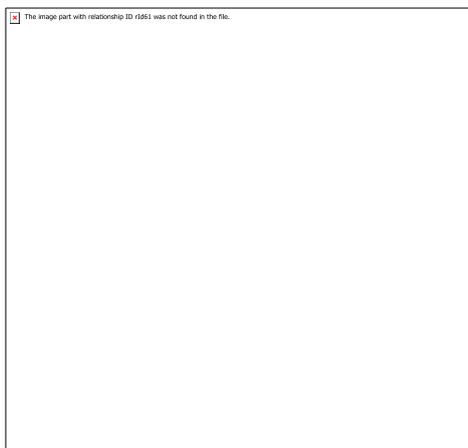
The four atropisomers were separated on a silica gel column chromatography eluted with methylene chloride. <®<®, <<sup>2</sup>®<sup>2</sup> (0.5% MeOH/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) then <<<® (or <<sup>3</sup>®, 1% MeOH/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and then <<<< (or <<sup>4</sup>, 2 % MeOH/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

In a 3 L three neck round bottom flask equipped with a stir bar and a condenser, 720 g of silica (Merck TLC-Kieselgel 60H, 70 µm) were added to toluene (1.4 L). The reaction mixture was heated at 80°C and degassed with argon during 30 minutes. Then 20 g of the atropisomers mixture of **TNPPH<sub>2</sub>**-<<sup>4</sup> were added. The mixture was stirred overnight and loaded over a silica gel column chromatography. The expected compound eluted with 2 % MeOH/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was obtained in 80 % yield (16 g).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 K, 500 MHz): <sup>TM</sup><sub>H</sub> 8.94 (8H, s, ®pyr), 7.90 (4H, d, *J* = 8.0 Hz, aro), 7.63 (4H, t, *J* = 7.5 Hz, aro), 7.18 (4H, t, *J* = 7.5, aro), 7.12 (4H, d, *J* = 8.0, aro), 3.55 (8H, s, NH<sub>2</sub>), -2.64 (2H, s, NHpyr).

## Synthesis of 5,10,15,20-Tetrakis-{2-[(3-chloromethyl)benzoylamino]phenyl}-porphyrin:

### 3



A 250 mL three neck round bottom flask equipped with a stir bar was charged with **TAPP**- $\zeta^4$  (0.3 mmol, 200 mg), dry THF (50 mL), and  $\text{NEt}_3$  (4.75 mmol, 0.66 mL). After cooling in an ice bath, 3-(chloromethyl)benzoyl chloride (1.48 mmol, 0.21 mL) dissolved in 10 mL of dry THF was injected dropwise and the reaction was allowed to stir for three hours at  $0^\circ\text{C}$ . THF was finally removed under vacuum. The resulting powder was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and directly loaded onto a silica gel chromatography column. The expected compound, eluted with 1 %  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , was obtained in 90 % yield (300 mg).

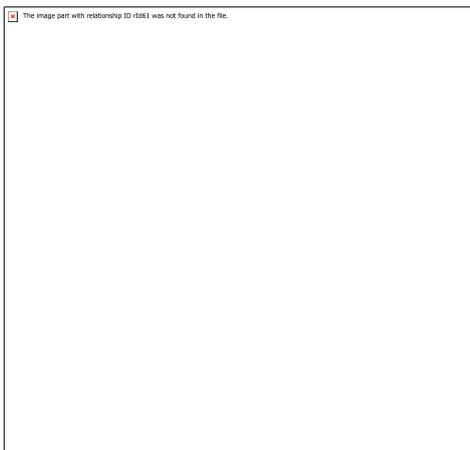
ESI-HRMS: calculated  $m/z = 1305.2920$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  for  $\text{C}_{76}\text{H}_{54}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{Na}$ , found 1305.2909.

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ ,  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 422 (247.8), 515 (13.4), 548 (3.6), 589 (4.1), 645 (1.7).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K, 500 MHz):  $\text{TM}_{\text{H}}$  8.99 (8H, s,  $\text{pyr}$ ), 8.89 (4H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 8.21 (4H, d,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 7.93 (4H, t,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 7.80 (4H, s,  $\text{NHCO}$ ), 7.59 (4H, t,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 6.52 (4H, t,  $J = 1.5$  Hz,  $\text{H}_2$ ), 6.50 (4H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_6'$ ), 6.39 (4H, d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_4'$ ), 6.00 (4H, t,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{H}_5'$ ), 3.22 (8H, s,  $\text{CH}_2$  benz), -2.48 (2H, s,  $\text{NHpyr}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 K, 125 MHz):  $\text{TM}_{\text{C}}$  165.2, 138.8, 137.5, 135.6, 135.2, 132.4, 131.3, 131.0, 130.6, 128.4, 126.6, 126.0, 123.9, 121.3, 115.5, 44.6.

### Synthesis of complex 4:

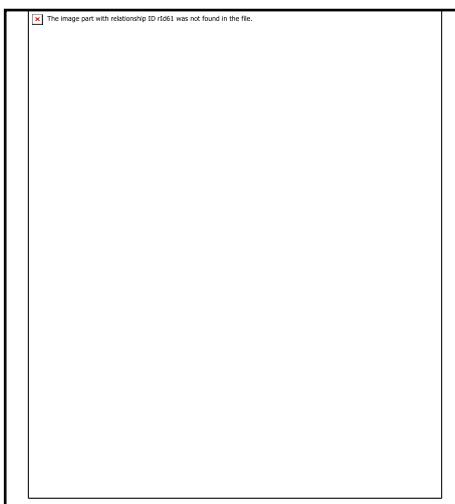


Porphyrin **3** (500 mg, 0.389 mmol) was dissolved in 10 mL of Ar degassed THF then 2,6-lutidine (0.9 mL, 7.781 mol) and FeCl<sub>2</sub> (345 mg, 2.723 mmol) were added to the reaction mixture. After an overnight stirring at room temperature, the solvent was evaporated and the crude material was dissolved in 100 mL of CHCl<sub>3</sub> then extracted with 100 mL of 0.25 M solution of HCl. The organic phase was filtered through a small plug of silica gel then the solvent was evaporated to give complex **4** as a dark purple solid (470 mg, yield = 88 %).

UV-vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 341 (29.8), 419 (95.9), 593 (6.4), 656 (3.5).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 1336.2270$  [M]<sup>+</sup> for C<sub>76</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>4</sub>FeN<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, found 1336.2213.

### Synthesis of complex Fe-4-Im- $\alpha^4$ :



Complex **4** (100 mg, 73 mmol) was dissolved in 5 mL of dry DMF under Ar atmosphere, then 1-methylimidazol was added (23  $\mu$ L, 291 mmol) to the reaction mixture at room temperature. After 24 hours stirring at 70° C, the reaction mixture was brought to room temperature then approximately 200 mL of diethylether were added. The obtained purple precipitate was filtered and washed with 2 x 50 mL of diethylether to give iron porphyrin **Fe-4-Im** (114 mg, yield = 92 %).

UV-vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3}$   $\epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 344 (29.4), 421 (102.8), 594 (5.4), 640 (3.1).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 381.1370$  [M]<sup>4+</sup> for C<sub>92</sub>H<sub>76</sub>FeN<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, found 381.1392.

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 305.1101$  [M]<sup>5+</sup> for C<sub>92</sub>H<sub>76</sub>FeN<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, found 305.1118.

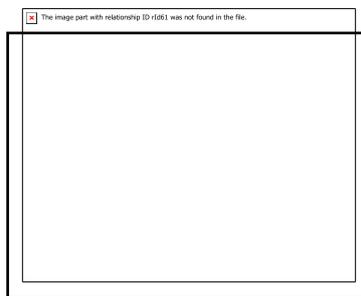
### Synthesis of the 5-(2-nitrophenyl)dipyrromethene: **5**



2-nitrobenzaldehyde (5.53 g, 36.59 mmol) and pyrrole (7.59 mL, 109.8 mmol) were dissolved in an argon degassed 0.18 M HCl solution. The mixture was stirred for 2h30 at room temperature then extracted with AcOEt (4 x 500 mL). The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed under vacuum. The obtained solid was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/AcOEt from 9:1 to 8:2) to give the desired compound as a light beige solid with 71 % yield.

<sup>1</sup>H NMR ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 298 K, 400 MHz):  $\delta_{\text{H}}$  8.15 (s, 2H, NH), 7.88 (dd,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.3$  Hz, 1H, e), 7.51 (td,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.3$  Hz, 1H, f), 7.37 (td,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.3$  Hz, 1H, g), 7.29 (dd,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.3$  Hz, 1H, h), 6.74 (m, 2H, a), 6.21 (s, 1H, d), 5.82 (d,  $J = 5.9$  Hz, 2H, b), 5.90 (s, 2H, c).

## Synthesis of 5,15-Bis-(2-aminophenyl)-10,20-bis-(phenyl)-porphyrins: 7- $\alpha\alpha$



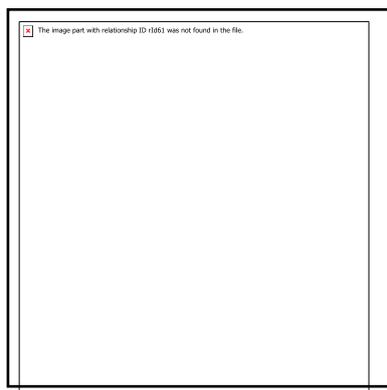
A solution of benzaldehyde (1.17 mL, 11.49 mmol) and 5-(2-nitrophenyl)dipyrromethane (3.07 g, 11.49 mmol) in dichloromethane (1.1 L) was degassed by argon bubbling for 20 min, then trifluoroacetic acid (TFA, 1.49 mL, 20.68 mmol) was added. The mixture was stirred overnight at RT then 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ, 2.75 g, 12.06 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 3 more hours under air at RT before being neutralized with triethylamine (Et<sub>3</sub>N, 3 mL). The reaction mixture was filtered through a pad of silica then the solvent was evaporated. The reaction crude was dissolved in concentrated HCl (250 mL) then SnCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (6.22 g, 27.58 mmol) was added. After 2 days of stirring at RT the reaction mixture was neutralized with 9 M KOH then extracted with AcOEt (3 x 500 mL). The organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed under vacuum. The atropisomers of the *ortho*-di-amino-phenylporphyrin were separated by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub> from 10:0 to 8:2) and the  $\alpha\alpha$  atropisomer was obtained with a total yield of 12 % (971 mg) for the 3-step synthesis.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz):  $\delta_{\text{H}}$  8.91 (4H, d,  $J = 5.1$  Hz,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  8.85 (4H, d,  $J = 5.1$  Hz,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ), 8.2 (4H, m, H<sub>aro</sub>), 7.91 (2H, dd,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz, H<sub>aro</sub>), 7.76 (6H, m, H<sub>aro</sub>), 7.60 (2H, td,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz, H<sub>aro</sub>), 7.18 (2H, td,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 0.9$  Hz, H<sub>aro</sub>), 7.11 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H<sub>aro</sub>), 3.51 (4H, s, NH<sub>2</sub>), -2.72 (2H, s, NH<sub>pyrrole</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75 MHz):  $\delta_{\text{C}}$  147.03, 141.96, 134.87, 134.66, 131.39, 129.78, 127.92, 127.34, 126.87, 120.14, 117.68, 116.01, 115.38.

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 645.2761$  [M-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup> for C<sub>44</sub>H<sub>33</sub>N<sub>6</sub>, found 645.2731.

## Synthesis of porphyrin : **8- $\alpha\alpha$**



A 250 mL three neck round bottom flask equipped with a stir bar was charged with  $\alpha\alpha$ -5,15-bis-(2-aminophenyl)-10,20-bis-(phenyl)porphyrin (**7**) (100 mg, 155  $\mu\text{mol}$ ), dry THF (10 mL), and  $\text{NEt}_3$  (168  $\mu\text{L}$ , 1.24 mmol). After cooling in an ice bath, 3-(chloromethyl)benzoyl chloride (67  $\mu\text{L}$ , 466  $\mu\text{mol}$ ) was injected dropwise and the reaction was allowed to stir for three hours at  $0^\circ\text{C}$ . THF was finally removed under vacuum. The resulting powder was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and directly loaded onto a silica gel chromatography column using a mixture of dichloromethane/hexane (from 90:10 to 100:0). The expected compound was precipitated by dissolving it in a minimum amount of dichloromethane and adding a large amount of pentane. After a filtration, washing with pentane and drying under vacuum, compound **8** was obtained as purple solid with 77 % yield (112 mg).

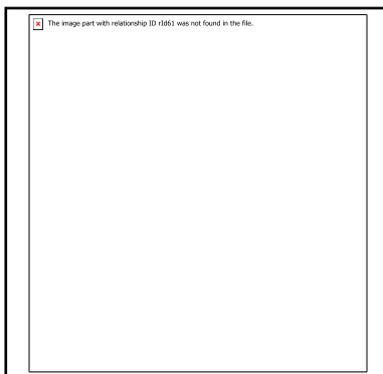
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta_{\text{H}}$  8.88 (8H, m,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ), 8.86 (2H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.19 (2H, d,  $J = 6.7$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.12 (4H, d,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.91 (2H, t,  $J = 7.9$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.75 (6H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.60 (4H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 6.74 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 6.52 (4H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 6.35 (2H, s,  $\text{NH}_{\text{amide}}$ ), 3.33 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ), -2.64 (2H, s,  $\text{NH}_{\text{pyrrole}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 90 MHz):  $\delta_{\text{C}}$  164.92, 141.40, 138.82, 137.31, 135.05, 134.89, 134.81, 134.69, 131.74, 130.96, 130.08, 128.53, 128.21, 127.08, 126.33, 126.24, 123.41, 121.25, 120.89, 114.00, 44.44.

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ ,  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 421 (249.5), 518 (18.2), 554 (6.4), 595 (5.6), 650 (3.7).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 949.2819$  [ $\text{M}-\text{H}^+$ ] $^+$  for  $\text{C}_{60}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{O}_2$ , found 949.2776.

### Synthesis of complex **9- $\alpha$** :

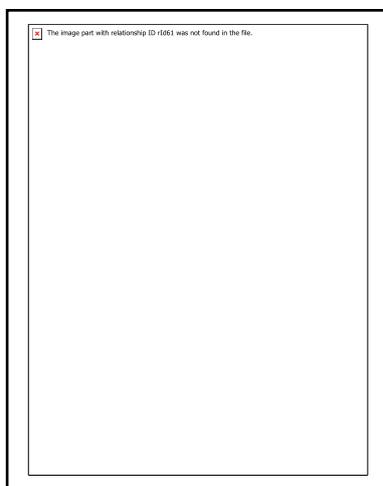


Porphyrin **8** (60 mg, 63  $\mu$ mol) was dissolved in 10 mL of argon degassed THF then 2,6-lutidine (146  $\mu$ L, 1.3 mmol) and FeBr<sub>2</sub> (187 mg, 630  $\mu$ mol) were added to the reaction mixture. After an overnight stirring at room temperature, the solvent was evaporated and the crude material was dissolved in 100 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, then extracted with 100 mL of 1 M solution of HCl. After 3 hours stirring, the two phases were separated and the organic phase containing the iron complex was evaporated under vacuum. Chromatographic purification on a silica gel using a mixture of methanol/chloroform (from 0:100 to 3:97) gives the complex **9** (with a Cl<sup>-</sup> as chloride axial coordinating anion) in 82 % yield (54 mg).

UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$ /nm ( $10^{-3}$   $\epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 419 (85.7), 514 (8.9), 577 (4.9), 696 (2.0).

ESI-HRMS calculated  $m/z = 1002.1934$  [M]<sup>+</sup> for C<sub>60</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, found 1002.1909.

### Synthesis of complex **Fe-2-Im**:

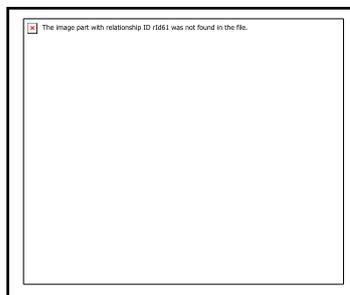


Complex **9** (43 mg, 43  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in 5 mL of dry DMF under argon atmosphere, then 1-methylimidazol was added (7  $\mu\text{L}$ , 86  $\mu\text{mol}$ ) to the reaction mixture at room temperature. After 24 hours stirring at 100° C, the reaction mixture was brought to room temperature then approximately 100 mL of diethylether were added. The obtained purple precipitate was filtered and washed with 2 x 25 mL of diethylether to give **Fe-2-Im** (47 mg, yield 91 %).

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ ,  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 421 (89.5), 518 (11.9), 588 (4.0), 693 (3.4).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 365.4537$   $[\text{M}]^{3+}$  for  $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{FeN}_{10}\text{O}_2$ , found 365.4534.

### Synthesis of 5-mono-(o-nitrophenyl)-10,15,20-(phenyl)porphyrin: **10**



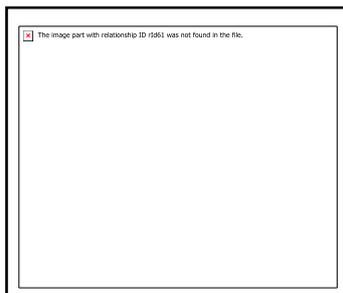
A 1 L three neck round bottom flask equipped with a stir bar was charged with pyrrole (9.15 mL, 132.5 mmol), 2-nitrobenzaldehyde (10.15 mL, 33 mmol) and benzaldehyde (10.53 g, 99 mmol) in chloroform (1 L) and ethanol (10 mL). After 30 min of stirring, boron trifluoride etherate (4.95 mL, 39.5 mmol) was added to the reaction mixture. After 2 hours of stirring,  $\text{NEt}_3$  (12.8 mL, 92.5 mmol) and DDQ (45 g, 198.5 mmol) were added and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The mixture was filtered on a glass frit, then the solvent was removed under vacuum and the crude was chromatographed on a silica gel using a mixture of dichloromethane/cyclohexane 30:70. The expected compound was precipitated by dissolving it in a minimum amount of dichloromethane and adding a large amount of methanol. After a filtration, washing with methanol and drying under vacuum, the compound was obtained as purple solid with 7 % yield (1.5 g).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta_{\text{H}}$  8.84 (6H, m,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ), 8.64 (2H, d,  $J = 4.8$  Hz,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ), 8.44 (1H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.24 (7H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.95 (2H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.75 (9H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), -2.71 (2H, s,  $\text{NH}_{\text{pyrrole}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 90 MHz):  $\delta_{\text{c}}$  152.40, 142.46, 142.37, 142.22, 137.18, 136.79, 134.97, 134.94, 131.61, 130.08, 128.20, 128.13, 127.20, 127.13, 124.44, 121.36, 120.97, 120.60, 114.41.

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 660.2395$   $[\text{M}-\text{H}^+]^+$  for  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_2$ , found 660.2361.

### Synthesis of 5-mono-(*o*-aminophenyl)-10,15,20-(phenyl)porphyrin: **11**



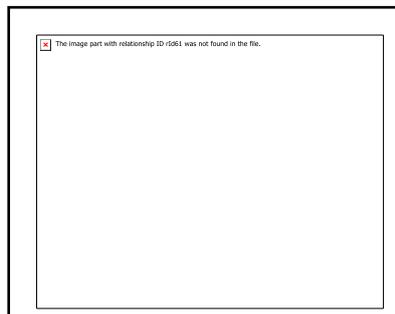
The compound **10** was dissolved in concentrated hydrochloric acid 37% (50 mL) at room temperature and  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.9 g, 8.5 mmol) was added. The mixture was stirred for 2 days, then cautiously neutralized at  $0^\circ\text{C}$  with aqueous potassium hydroxide. Dichloromethane was added and the mixture stirred for 1 hour. The organic layer was separated and the aqueous layer washed several times with dichloromethane. The organic layer was then concentrated and the residue was chromatographed on a silica gel column. The expected compound was eluted with dichloromethane/hexane 50:50 and obtained in 68 % yield (908 mg).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300 MHz):  $\delta_{\text{H}}$  8.91 (2H, d,  $J = 4.8$  Hz,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ), 8.86 (6H,  $J = 4.8$  Hz,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ), 8.22 (6H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.89 (1H, dd,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.76 (9H, m,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.6 (1H, ddd,  $J_1 = 8.5$  Hz,  $J_2 = 7.5$  Hz,  $J_3 = 1.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.18 (1H, td,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 1.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.12 (1H, dd,  $J_1 = 8.1$  Hz,  $J_2 = 1.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 3.55 (2H, s,  $\text{NH}_2$ ), -2.73 (2H, s,  $\text{NH}_{\text{pyrrole}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75 MHz):  $\delta_{\text{c}}$  134.94, 134.46, 129.74, 127.89, 127.37, 126.85, 126.82, 120.71, 120.21, 117.66, 115.6, 115.37.

ESI-HRMS calculated  $m/z = 630.2653$   $[\text{M}-\text{H}^+]^+$  for  $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_5$ , found 630.2620.

## Synthesis of porphyrin 12:



A 100 mL three neck round bottom flask equipped with a stir bar was charged with 5-mono-(*o*-aminophenyl)-10,15,20-(phenyl)porphyrin (**11**) (350 mg, 0.56 mmol), dry THF(20 mL), and NEt<sub>3</sub> (380  $\mu$ L, 2.8 mmol). After cooling in an ice bath, 3-(chloromethyl)benzoyl chloride (160  $\mu$ L, 1.1 mmol) was injected dropwise and the reaction was allowed to stir for three hours at 0°C. THF was finally removed under vacuum. Chromatographic purification on a silica gel using a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexane 60:40 gives compound **12**. The expected compound was precipitated by dissolving it in a minimum amount of dichloromethane and adding a large amount of pentane. After a filtration, washing with pentane and drying under vacuum, compound **12** was obtained as purple solid with 72 % yield (315 mg).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298K, 360 MHz):  $\delta_{\text{H}}$  8.94 (1H, dd,  $J_1 = 8.4$  Hz,  $J_2 = 0.9$  Hz, H<sub>aro</sub>), 8.91 (2H, d,  $J = 4.8$  Hz,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ), 8.87 (6H, m,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ), 8.21 (6H, m, H<sub>aro</sub>), 8.14 (1H, dd,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz, H<sub>aro</sub>), 7.90 (1H, td,  $J_1 = 8.0$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz, H<sub>aro</sub>), 7.77 (9H, m, H<sub>aro</sub>), 7.69 (1H, s, NH<sub>amide</sub>), 7.59 (1H, td,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 1.2$  Hz, H<sub>aro</sub>), 6.81 (1H, dt,  $J_1 = 7.6$  Hz,  $J_2 = 1.3$  Hz, H<sub>aro</sub>), 6.48 (1H, t,  $J = 1.5$  Hz, H<sub>aro</sub>), 6.44 (1H, t,  $J = 7.7$  Hz, H<sub>aro</sub>), 6.36 (1H, dt,  $J_1 = 7.9$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz, H<sub>aro</sub>), 3.48 (2H, s, CH<sub>2</sub>), -2.69 (2H, s, NH<sub>pyrrole</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75 MHz):  $\delta_{\text{C}}$  164.82, 142.08, 141.84, 138.94, 137.46, 135.02, 134.90, 134.74, 131.78, 131.05, 129.96, 128.58, 128.05, 126.96, 126.89, 126.41, 125.98, 123.30, 121.41, 120.83, 120.59, 112.79, 44.63.

UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$ /nm ( $10^{-3}$   $\epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 419 (315.6), 516 (17.9), 552 (6.2), 592 (4.9), 646 (3.0).

ESI-HRMS calculated  $m/z = 782.2681$  [M-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup> for C<sub>52</sub>H<sub>37</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, found 782.2651.

### Synthesis of complex **13**:

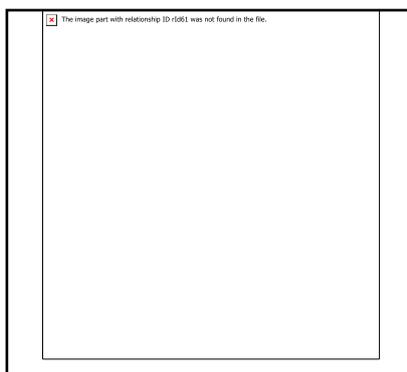


Porphyrin **12** (255 mg, 0.33 mmol) was dissolved in 10 mL of argon degassed THF then 2,6-lutidine (755  $\mu\text{L}$ , 6.5 mmol) and  $\text{FeBr}_2$  (770 mg, 2.6 mmol) were added to the reaction mixture. After an overnight stirring at room temperature, the solvent was evaporated and the crude material was dissolved in 100 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , then extracted with 100 mL of 1 M solution of HCl. After 3 hours stirring, the two phases were separated and the organic phase containing the iron complex was evaporated under vacuum. Chromatographic purification on a silica gel using a mixture of methanol/chloroform (from 0:100 to 3:97) gives the complex **13** (with a  $\text{Cl}^-$  as chloride axial coordinating anion) in 89 % yield (258 mg).

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ ,  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 418 (89.5), 514 (9.3), 578 (4.5).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 835.1796$   $[\text{M}]^+$  for  $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{ClFeN}_5\text{O}$ , found 835.1756.

### Synthesis of complex **Fe-1-Im**:



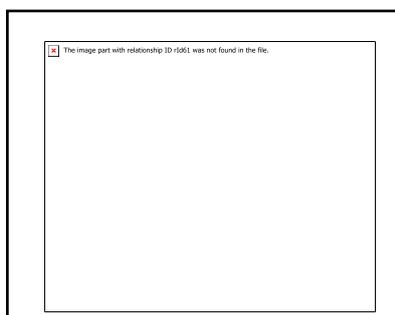
Complex **13** (212 mg, 0.23 mmol) was dissolved in 5 mL of dry DMF under argon atmosphere, then 1-methylimidazol (19  $\mu\text{L}$ , 0.23 mmol) was added to the reaction mixture at

room temperature. After 24 hours stirring at 100° C, the reaction mixture was brought to room temperature then approximately 200 mL of diethylether were added. The obtained purple precipitate was filtered and washed with 2 x 50 mL of diethylether to give **Fe-1-Im** (200 mg, yield 82 %).

UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 418 (115.3), 516 (14.5), 586 (4.6).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 441.1317$  [M]<sup>2+</sup> for C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>FeN<sub>7</sub>O, found 441.1294.

### Synthesis of 5-mono-(*o*-nitrophenyl)-10,15,20-(2,6-difluorophenyl)porphyrin: **14**



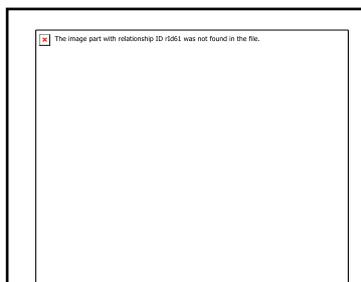
In 2 L round bottom flask equipped with stir bar were added in order: 1 L of CHCl<sub>3</sub>, 10 mL of EtOH, 27 g (190 mmol) of the 2,6 difluorobenzaldehyde, 9.7 g (64.2 mmol) of *o*-nitrobenzaldehyde and 16 g (238.5 mmol) of pyrrole. The reaction mixture was stirred for 15 minutes, then 11 g (77 mmol) BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O were added to the reaction mixture and stirred for 2 hours. 25 mL (179.4 mmol) of triethylamine. Finally, 30 g (132.2 mmol) of DDQ were added to the reaction mixture and stirred overnight. The expected product was purified by a column chromatography on silica gel using dichloromethane/cyclohexane 50:50 mixture to give **14** with 5.6 % yield as a purple solid.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  8.83 (8H, m,  $\beta_{\text{pyrrole}}$ ), 8.48 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 8.28 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 7.99 (2H, m, H<sub>aro</sub>), 7.84 (3H, m, H<sub>aro</sub>), 7.42 (6H, quad, J = 5.3 Hz, J = 13.6 Hz, J = 8.3Hz, H<sub>aro</sub>), -2.75 (s, 2H, NH<sub>pyrrole</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, 75 MHz):  $\delta_{\text{C}}$  164.46, 164.38, 161.17, 161.10, 152.09, 137.21, 136.27, 131.87, 131.74, 131.60, 130.34, 124.58, 119.07, 118.78, 118.50, 116.33, 111.98, 111.88, 111.70, 111.61, 106.76, 106.24.

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 768.1834$  [M-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup> for C<sub>44</sub>H<sub>24</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, found 768.1791.

## Synthesis of 5-mono-(o-aminophenyl)-10,15,20-(2,6-difluorophenyl)porphyrin: 15



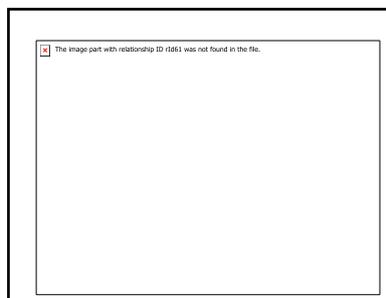
In a 250 mL round bottom flask equipped with a stir bar were added: 2.5 g (3.26 mmol) of **14** and 3 g (13.30 mmol) of SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O then 60 mL of HCl (37 %) were added at room temperature and the reaction mixture was stirred during 24 hours. NaHCO<sub>3</sub> were added until pH ~ 8 then the crude product was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dried over MgSO<sub>4</sub> and followed by solvent removal. The expected product was purified by a column chromatography on silica gel using dichloromethane/cyclohexane 80:20 mixture to give **7'** with 57 % yield as a purple solid.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298K, 300 MHz): δ<sub>H</sub> 8.88 (8H, m, β<sub>pyrrole</sub>), 7.89 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 7.79 (3H, m, H<sub>aro</sub>), 7.6 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 7.38 (6H, m, H<sub>aro</sub>), 7.17 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 7.11 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 3.56 (2H, s, NH<sub>2</sub>), -2.71 (s, 2H, NH<sub>pyrrole</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75 MHz): δ<sub>c</sub> 164.00, 163.94, 161.25, 161.19, 147.03, 134.93, 131.24, 131.13, 131.02, 129.91, 126.80, 119.17, 118.94, 118.71, 117.62, 117.26, 115.39, 111.59, 111.54, 111.35, 111.30, 106.01.

ESI-HRMS: calculated m/z = 738.2092 [M+H]<sup>+</sup> for C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub> found 738.2054.

## Synthesis of porphyrin **16**:



A 50 mL three neck round bottom flask equipped with a stir bar was charged with 5-mono-(*o*-aminophenyl)-10,15,20-(2,6-difluorophenyl)porphyrin (**15**) (150 mg, 0.203 mmol), dry THF (10 mL), and NEt<sub>3</sub> (140 μL, 1 mmol). After cooling in an ice bath, 3-(chloromethyl)benzoylchloride (58 μL, 0.407 mmol) was injected dropwise and the reaction was allowed to stir for three hours at 0°C. THF was finally removed under vacuum. Chromatographic purification on a silica gel using a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane 70:30 gives the compound **16**. The expected compound was precipitated by dissolving it in a minimum amount of dichloromethane and adding a large amount of pentane. After a filtration, washing with pentane and drying under vacuum, compound **16** was obtained as purple solid with 91 % yield (165 mg).

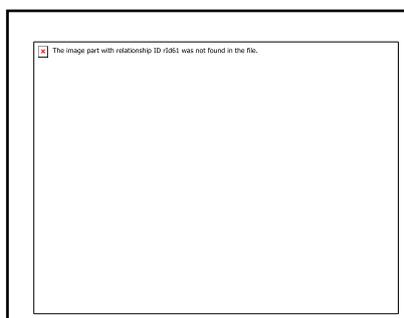
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 300 MHz): δ<sub>H</sub> 8.94 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 8.92 (2H, m, β<sub>pyrrole</sub>), 8.88 (6H, m, β<sub>pyrrole</sub>), 8.14 (1H, dd, J<sub>1</sub> = 7.5 Hz, J<sub>2</sub> = 1.5 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.91 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 7.80 (3H, m, H<sub>aro</sub>), 7.66 (1H, s, NH<sub>amide</sub>), 7.59 (1H, td, J<sub>1</sub> = 7.5 Hz, J<sub>2</sub> = 1.2 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.35 (6H, m, H<sub>aro</sub>), 6.82 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 6.77 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 6.37 (1H, t, J = 7.8 Hz, H<sub>aro</sub>), 6.14 (1H, m, H<sub>aro</sub>), 3.70 (2H, s, CH<sub>2</sub>), -2.71 (2H, s, NH<sub>pyrrole</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 75 MHz): δ<sub>C</sub> 164.82, 142.08, 141.84, 138.94, 137.46, 135.03, 134.90, 134.74, 131.78, 131.05, 129.96, 128.58, 128.05, 126.96, 126.89, 126.41, 125.98, 123.30, 121.41, 120.38, 120.59, 112.79, 44.63.

UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>/nm (10<sup>-3</sup> ε, L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 416 (344.5), 513 (22.3), 587 (8.3), 643 (5.5), 545 (2.3).

ESI-HRMS: calculated m/z = 890.2116 [M-H<sup>+</sup>]<sup>+</sup> for C<sub>52</sub>H<sub>31</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O, found 890.2071.

### Synthesis of complex 17:

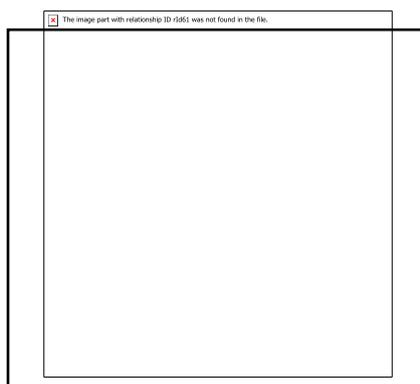


Porphyrin **16** (140 mg, 160  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in 10 mL of argon degassed THF then 2,6-lutidine (370  $\mu\text{L}$ , 3.2 mmol) and  $\text{FeBr}_2$  (550 mg, 1.9 mmol) were added to the reaction mixture. After an overnight stirring at room temperature, the solvent was evaporated and the crude material was dissolved in 100 mL of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , then extracted with 100 mL of 1 M solution of HCl. After 3 hours stirring, the two phases were separated and the organic phase containing the iron complex was evaporated under vacuum. Chromatographic purification on a silica gel using a mixture of methanol/chloroform (from 0:100 to 3:97) gives the complex **17** (with a  $\text{Cl}^-$  as chloride axial coordinating anion) in 88 % yield (137 mg).

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ ,  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 410 (218.3), 512 (22.4), 567 (16.4).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 943.1231$   $[\text{M}]^+$  for  $\text{C}_{52}\text{H}_{28}\text{ClF}_6\text{FeN}_5\text{O}$ , found 943.1210.

### Synthesis of complex **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im**:

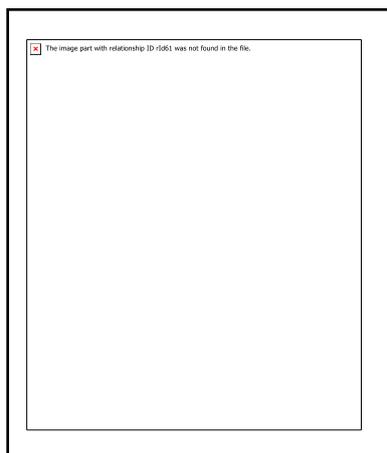


Complex **17** (50 mg, 511  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in 5 mL of dry DMF under argon atmosphere, then 1-methylimidazol (4  $\mu\text{L}$ , 511  $\mu\text{mol}$ ) was added to the reaction mixture at room temperature. After 24 hours stirring at  $100^\circ\text{C}$ , the reaction mixture was brought to room temperature then approximately 100 mL of diethylether were added. The obtained purple precipitate was filtered and washed with 2 x 25 mL of diethylether to give **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** (48 mg, yield 89 %).

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ ,  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 416 (166.4), 510 (21.5), 582 (8.7), 645 (7.8).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 495.1034$   $[\text{M}]^{2+}$  for  $\text{C}_{56}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{FeN}_7\text{O}$ , found 495.1022.

### Synthesis of complex **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$** :

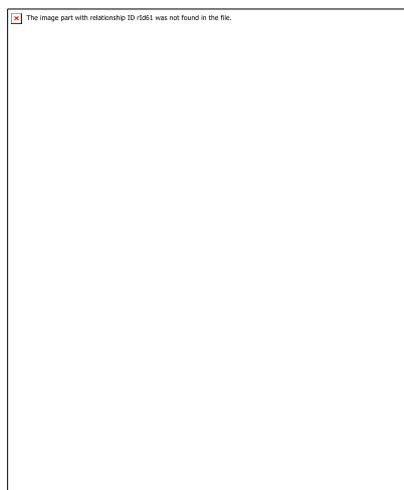


Complex **4** (150 mg, 0.109 mmol) was dissolved in 5 mL of dry DMF under Ar atmosphere and 5 mL of NMe<sub>3</sub> was added to the reaction mixture. After 24 hours stirring at 70° C, the reaction mixture was brought to room temperature then approximately 200 mL of diethylether were added. The obtained purple precipitate was filtered and washed with 2 x 50 mL of diethylether to give iron porphyrin **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha^4$**  (179 mg, yield = 96 %).

UV-vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$ /nm ( $10^{-3}$   $\epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 341 (28.8), 420 (102.6), 590 (4.9), 636 (2.8).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 286.7281$  [M]<sup>5+</sup> for C<sub>88</sub>H<sub>88</sub>FeN<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, found 286.7272.

### Synthesis of complex **Fe-4-NEt<sub>3</sub>- $\alpha^4$** :

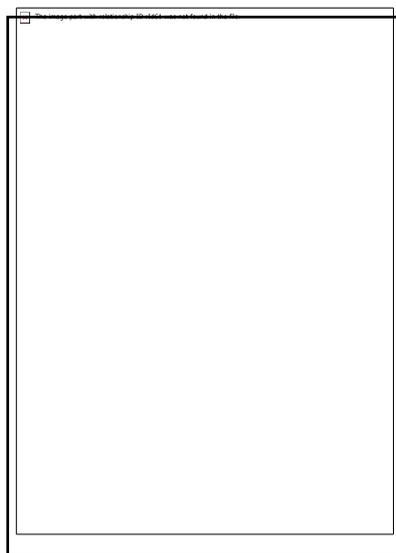


Complex **4** (150 mg, 0.109 mmol) was dissolved in 5 mL of dry DMF under Ar atmosphere and 5 mL of NEt<sub>3</sub> was added to the reaction mixture. After 24 hours stirring at 70° C, the reaction mixture was brought to room temperature then approximately 200 mL of diethylether were added. The obtained purple precipitate was filtered and washed with 2 x 50 mL of diethylether to give iron porphyrin **Fe-4-NEt<sub>3</sub>-α<sup>4</sup>** (168 mg, yield = 89 %).

UV-vis (MeOH): λ<sub>max</sub>/nm (10<sup>-3</sup> ε, L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 342 (27.8), 419 (101.5), 590 (4.9), 626 (2.5).

ESI-HRMS: calculated m/z = 327.3595 [M]<sup>5+</sup> for C<sub>100</sub>H<sub>112</sub>FeN<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, found 327.3765.

### Synthesis of α-5,15,β-10,20-Tetrakis-{2-[(3-chloromethyl)benzoylamino]phenyl}-porphyrin: **3'**



The procedure described above for **3** was used with the αβαβ atropoisomer of **TAPPH<sub>2</sub>** (1 g), and the desired compound was eluted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (yield = 82 %, 1.37 g).

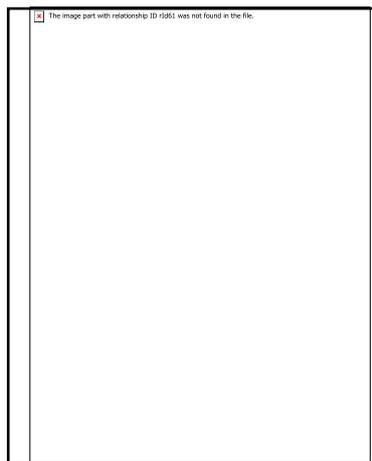
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 K, 500 MHz): τ<sub>H</sub> 8.96 (8H, s, ⊕pyr), 8.85 (4H, d, J = 8.4 Hz, H<sub>3</sub>), 8.08 (4H, d, J = 7.5 Hz, H<sub>6</sub>), 7.96 (4H, t, J = 7.5 Hz, H<sub>4</sub>), 7.61 (4H, t, J = 7.5 Hz, H<sub>5</sub>), 7.48 (4H, s, NHCO), 6.78 (4H, d, J = 7.5 Hz, H<sub>4'</sub>), 6.67 (4H, d, J = 7.8 Hz, H<sub>6'</sub>), 6.58 (4H, t, J = 7.8 Hz, H<sub>5'</sub>), 6.32 (4H, s, H<sub>2'</sub>), 3.36 (8H, s, CH<sub>2</sub> benz), -2.48 (2H, s, NHpyr).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 K, 125 MHz): τ<sub>C</sub> 164.3, 163.9, 138.9, 137.7, 134.4, 132.0, 130.8, 128.4, 126.1, 123.5, 121.2, 44.2.

UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 422 (323.6), 516 (18.2), 549 (4.9), 589 (5.8), 647 (2.7).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 1305.2920$  [M+Na]<sup>+</sup> for C<sub>76</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Na, found 1305.2928.

### Synthesis of complex 4':

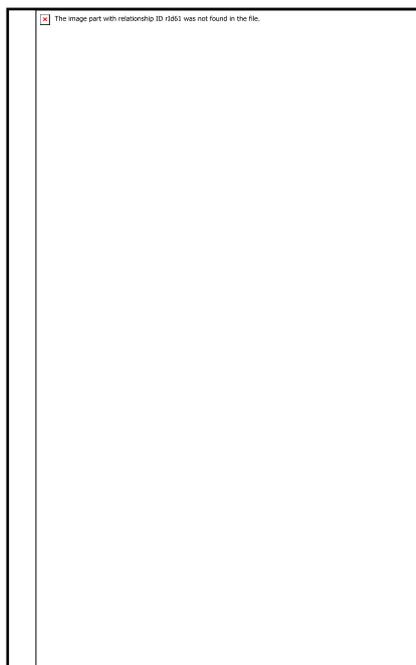


Porphyrin **3'** (200 mg, 0.156 mmol) was dissolved in 10 mL of Ar degassed THF then 2,6-lutidine (0.36 mL, 3.12 mmol) and FeBr<sub>2</sub> (336 mg, 1.56 mmol) were added to the reaction mixture. After an overnight stirring at room temperature, the solvent was evaporated and the crude material was dissolved in 100 mL of CHCl<sub>3</sub> then extracted with 100 mL of 1 M solution of HCl. After 3 hours stirring, the two phases were separated and the organic phase containing the iron complex was evaporated under vacuum. Chromatographic purification on a silica gel using a mixture of methanol/chloroform (from 0:100 to 3:97) gives the complex **4'** (with a Cl<sup>-</sup> as chloride axial coordinating anion) in 89 % yield (190 mg).

UV-vis (CHCl<sub>3</sub>): UV-vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3} \epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 342 (28.8), 418 (94.9), 592 (6.2), 652 (3.4).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 1336.2219$  [M]<sup>+</sup> for C<sub>76</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>4</sub>FeN<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, found 1336.2215.

## Synthesis of complex Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$ :



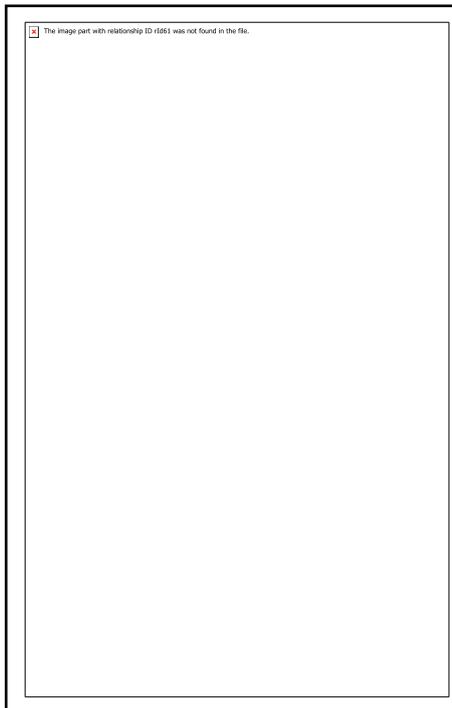
Complex **4'** (150 mg, 0.109 mmol) was dissolved in 5 mL of dry DMF under Ar atmosphere, then 1-methylimidazol was added (35  $\mu$ L, 0.436 mmol) to the reaction mixture at room temperature. After 24 hours stirring at 70° C, the reaction mixture was brought to room temperature then approximately 200 mL of diethylether were added. The obtained purple precipitate was filtered and washed with 2 x 50 mL of diethylether to give iron porphyrin **Fe-4-Im- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (172 mg, yield = 92 %).

UV-vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3}$   $\epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 341 (29.0), 418 (101.5), 591 (5.9), 639 (2.8).

ESI-HRMS: calculated  $m/z$  = 381.1370 [M]<sup>4+</sup> for C<sub>92</sub>H<sub>76</sub>FeN<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, found 381.1379.

ESI-HRMS: calculated  $m/z$  = 305.1101 [M]<sup>5+</sup> for C<sub>92</sub>H<sub>76</sub>FeN<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, found 305.1106.

## Synthesis of complex Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$ :



Complex **4'** (150 mg, 0.109 mmol) was dissolved in 5 mL of dry DMF under Ar atmosphere and 5 mL of NMe<sub>3</sub> was added to the reaction mixture. After 24 hours stirring at 70° C, the reaction mixture was brought to room temperature then approximately 200 mL of diethylether were added. The obtained purple precipitate was filtered and washed with 2 x 50 mL of diethylether to give iron porphyrin **Fe-4-NMe<sub>3</sub>- $\alpha\beta\alpha\beta$**  (179 mg, yield = 96 %).

UV-vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $10^{-3}$   $\epsilon$ , L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): 340 (28.9), 419 (102.5), 592 (5.1), 638 (2.9).

ESI-HRMS: calculated  $m/z = 358.1595$  [M]<sup>4+</sup> for C<sub>88</sub>H<sub>88</sub>FeN<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, found 358.1576.

## Electrochemical Analysis

**General materials and conditions:** Cyclic voltammetry measurements were performed in an electrochemical cell composed of a glassy carbon (3 mm diameter) working electrode, a platinum wire as a counter electrode and an aqueous SCE electrode as the reference electrode. All experiments were carried out under argon or carbon dioxide atmosphere at 25 °C. DMF was used as solvent and solutions of catalysts were prepared at a concentration 1 or 0.5 mM. Tertbutylammonium hexafluorophosphate ([Bu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>) was used as supporting electrolyte and its concentration was maintained at hundred-fold excess compared to the sample. The solutions were all purged with inert argon gas. AUTOLAB PGSTAT320 was utilized to control the applied voltages and to measure resulting current and the scan rate was chosen at 100 mV/s. For better comparison with literature data, potentials were converted to the normal hydrogen electrode (NHE) reference by adding 236 mV. <sup>[150]</sup> Ohmic drop was compensated using the positive feedback compensation implemented in the instrument.

### Kinetic Isotope Effect (KIE)

Cyclic voltammograms were measured for all complexes using H<sub>2</sub>O or D<sub>2</sub>O as the proton source in CO<sub>2</sub>-saturated DMF and the catalytic rate constants were estimated by the FOW analysis. The Kinetic Isotope Effect (KIE) was measured by dividing the catalytic rate constant using H<sub>2</sub>O ( $k_{cat,H_2O}$ ) by that using D<sub>2</sub>O ( $k_{cat,D_2O}$ ). ( $KIE = k_{cat,H_2O} / k_{cat,D_2O}$ )

### Foot of the Wave Analysis

For fast catalytic process, the *Foot Of the Wave Analysis* of the CVs has been performed as a quick estimation of the catalysis rate constant,  $k_{cat}$  and *TOF* of the catalytic reaction without contribution from side phenomena such as substrate consumption, catalyst deactivation, and/or product inhibition. The analysis is based on the linear correlation between  $i/i_p^0$  and  $1/\{1+\exp[F/RT(E - E^0_{cat})]\}$  where:

$i$ : catalytic current in the presence of CO<sub>2</sub>

$i_p^0$ : peak current in the absence of CO<sub>2</sub> which was normalized to the second reduction peak current  $i$  of the reversible redox couple under Argon

F: faraday constant

R: gas constant

T: absolute temperature

Plotting  $i/i_p^0$  vs.  $1/\{1+\exp[F/RT(E - E_{cat}^0)]\}$  gives rise to a straight line with a slope =  $2.24(RT/Fv)^{1/2}(k_{cat})^{1/2}$  where  $v$  is the scan rate in  $V s^{-1}$ .

$$\frac{i}{i_p^0} = \frac{2.24 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} k_{cat}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{cat}^0)\right]}$$

$$TOF = \frac{k_{cat}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{cat}^0)\right]}$$

$$\log TOF = \log k_{cat} - F/RT \ln 10 (E_{CO_2/CO}^0 - E_{cat}^0) + F\eta RT \ln 10$$

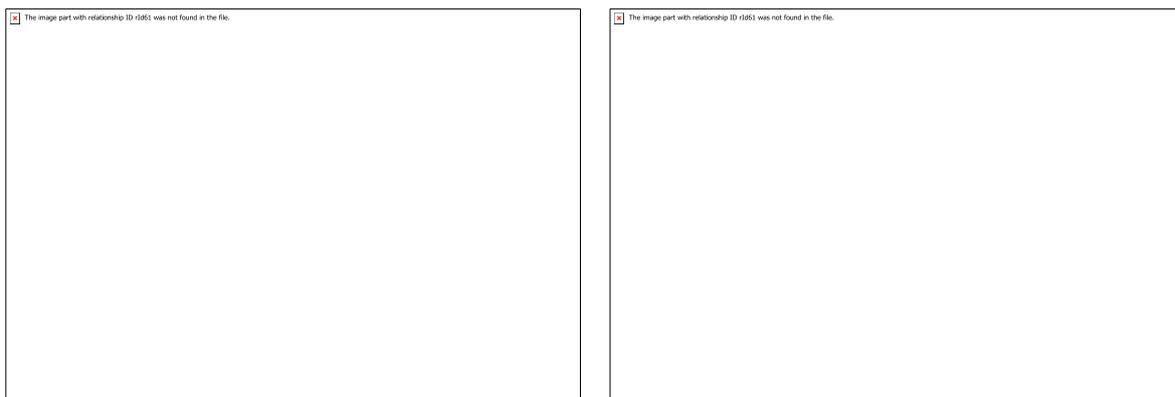
$$TOF_{max} = k_{cat}$$

$$\eta = E - E_{CO_2/CO}^0 \quad E_{CO_2/CO}^0 = -0.69 \text{ V vs. NHE in DMF}$$

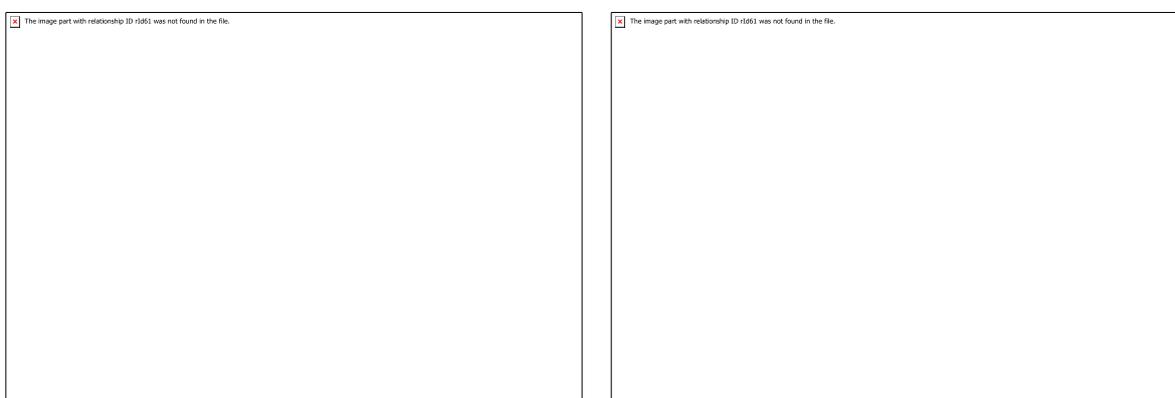
Then to trace the tafel plot, which is the plot of  $\log TOF$  vs.  $\eta$ , we need the value of  $TOF_0$  which can be determined from the expression below:

$$TOF_0 = \frac{k_{cat}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{CO_2/CO}^0 - E_{cat}^0)\right]}$$

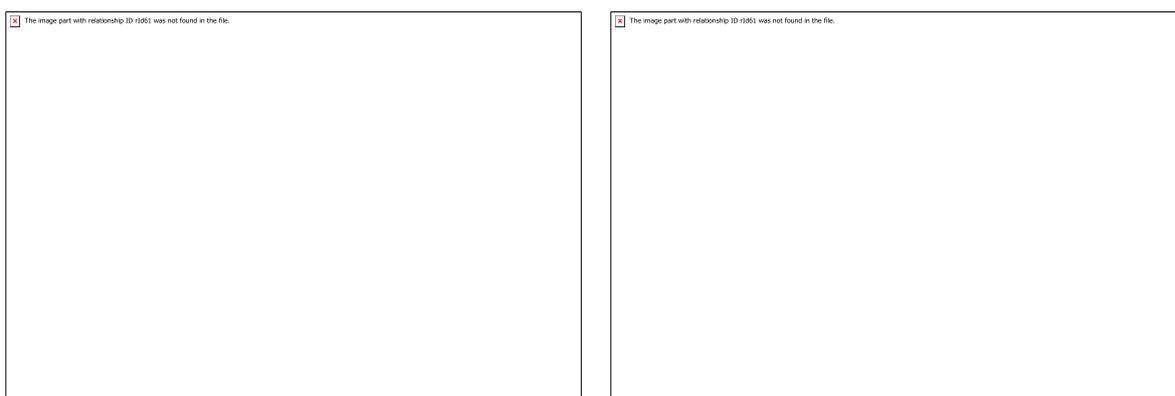
$$\log TOF_0 = \log k_{cat} - F/RT \ln 10 (E_{CO_2/CO}^0 - E_{cat}^0)$$



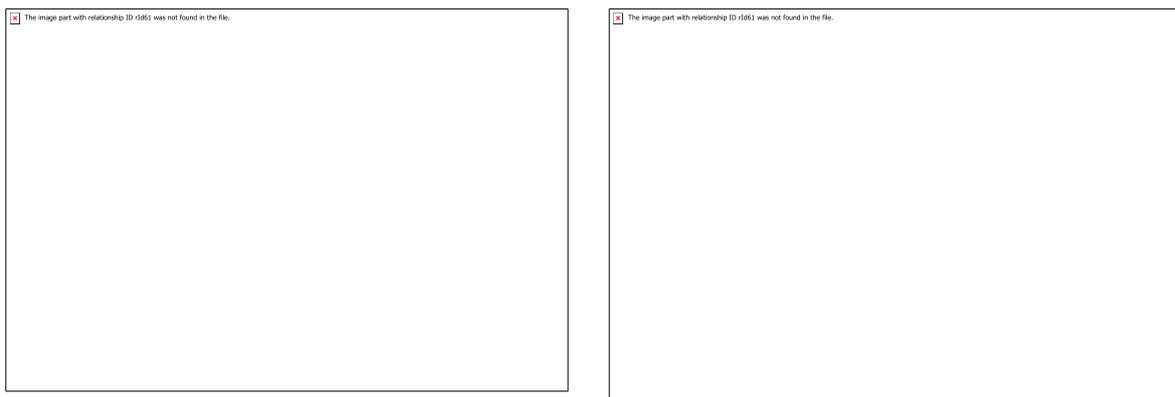
**Figure 1:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **Fe-4-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of H<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



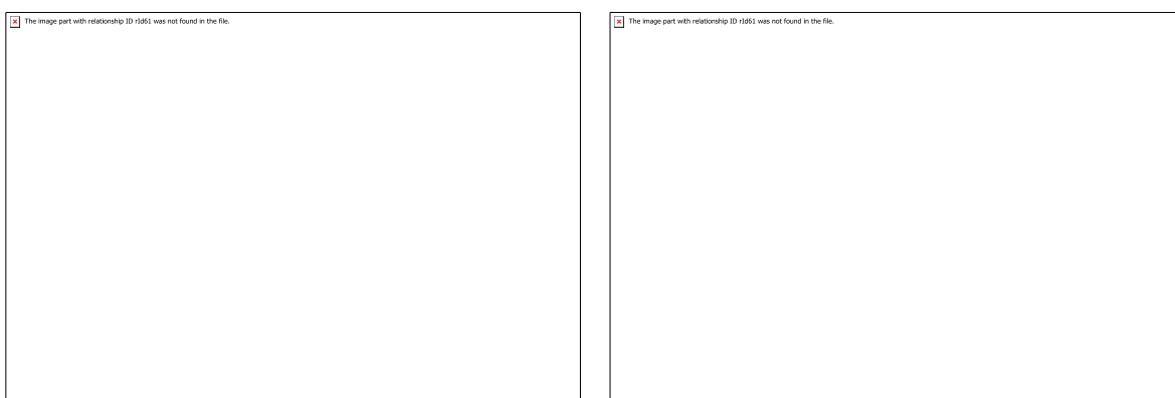
**Figure 2:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **FeTPPF<sub>20</sub>** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of H<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



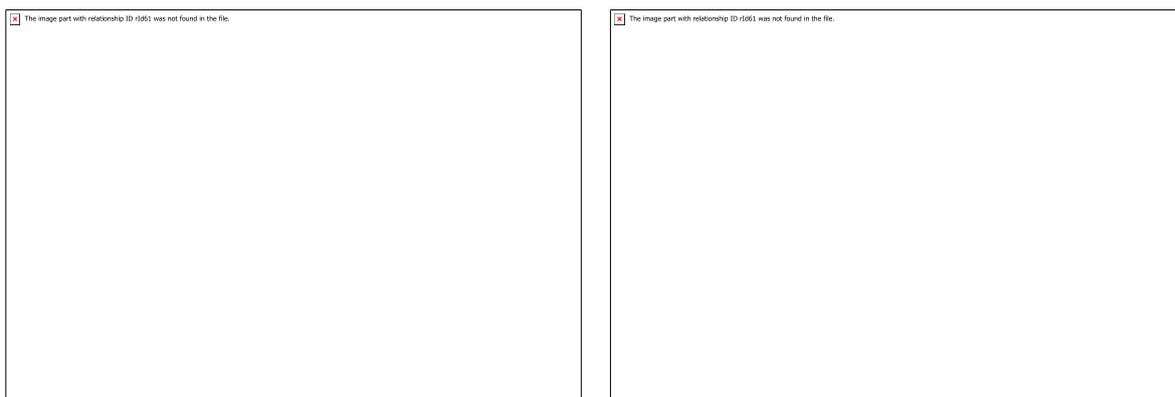
**Figure 3:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **FeTPPF<sub>8</sub>** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of H<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



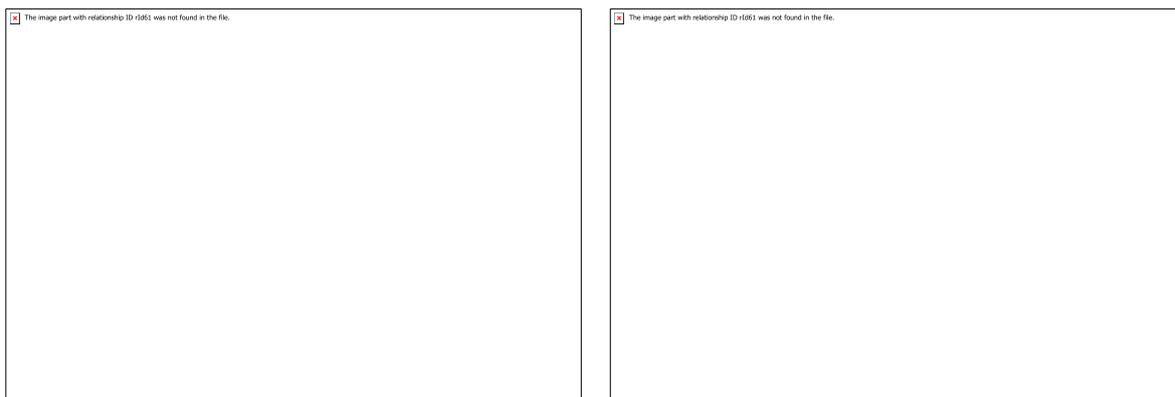
**Figure 4:** CVs (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **FeTPP** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of H<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



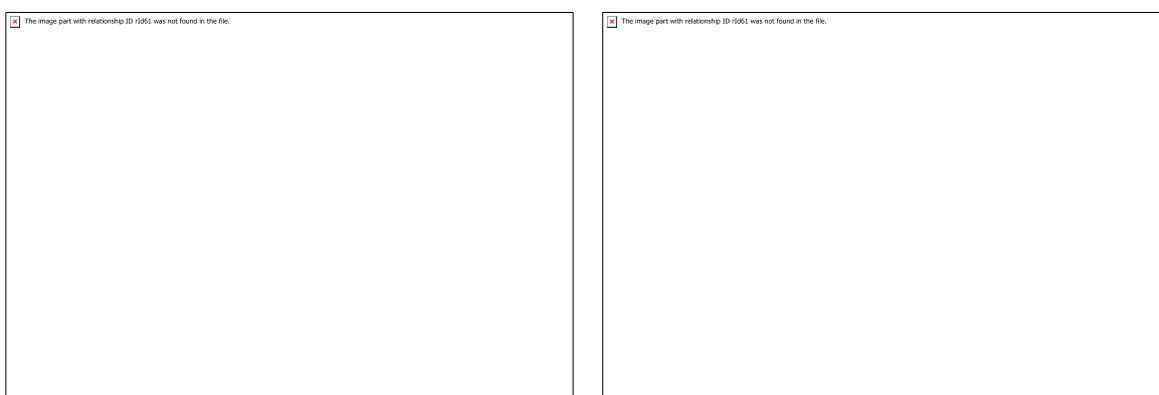
**Figure 5:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **Fe-2-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of H<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



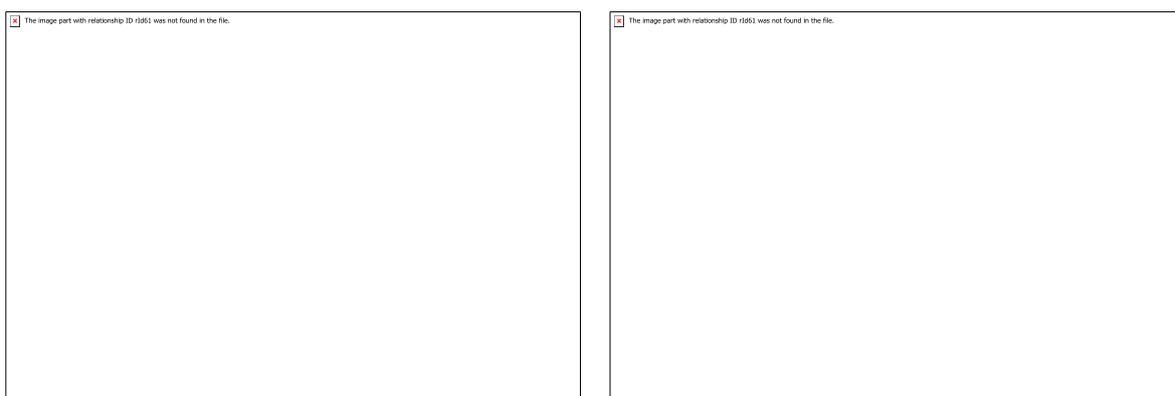
**Figure 6:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **Fe-1-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of H<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



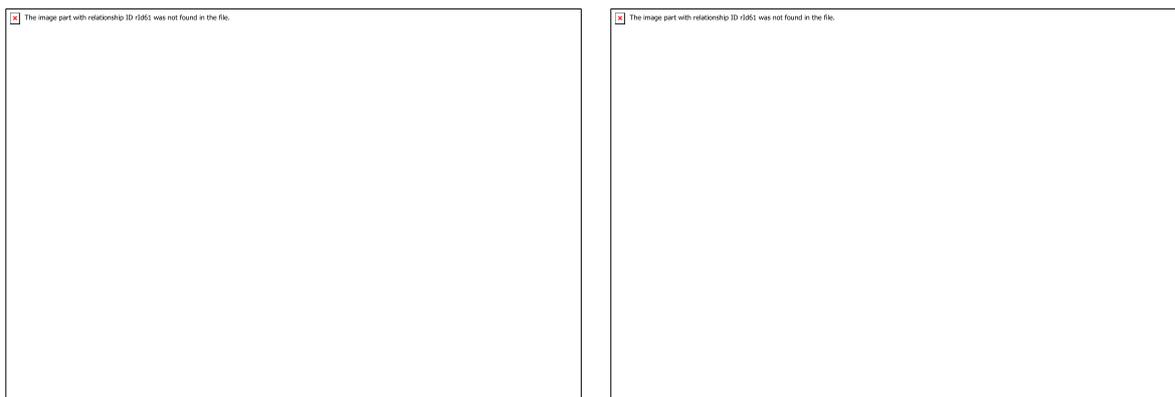
**Figure 7:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of H<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



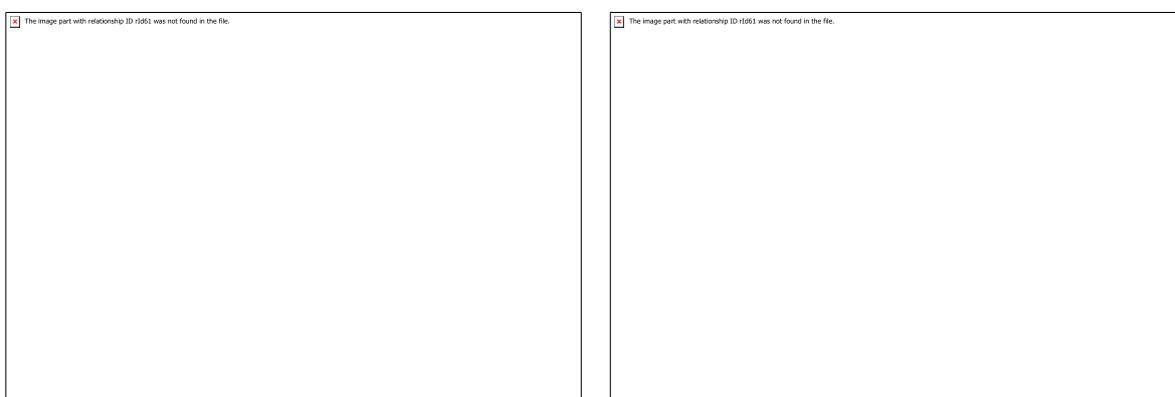
**Figure 8:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **Fe-4-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of D<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



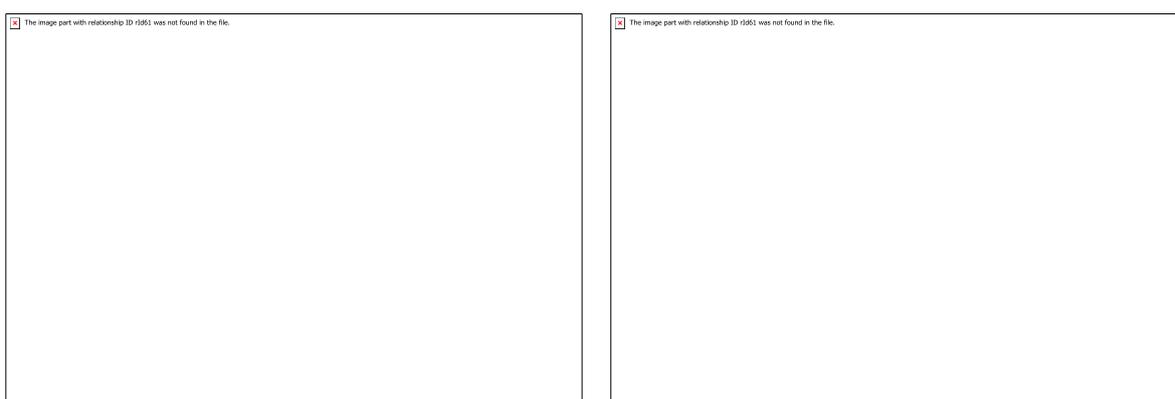
**Figure 9:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **Fe-2-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of D<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



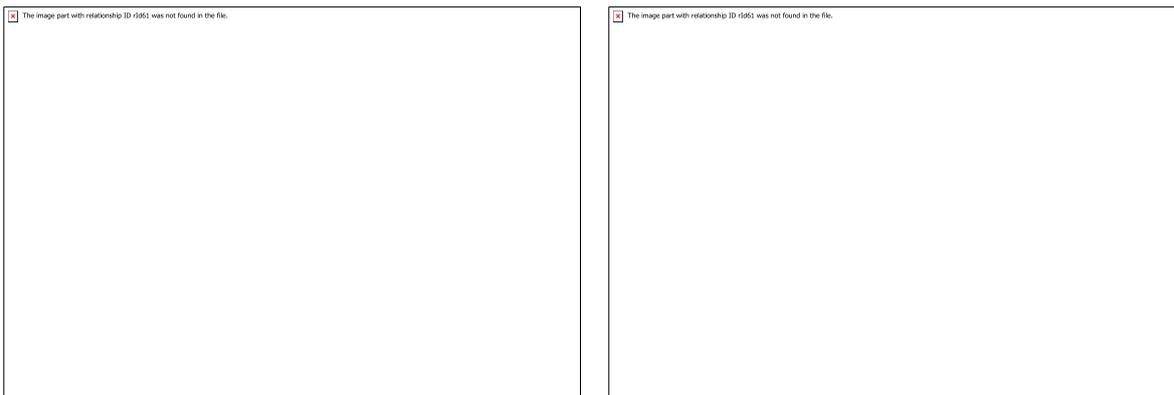
**Figure 10:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **Fe-1-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of D<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



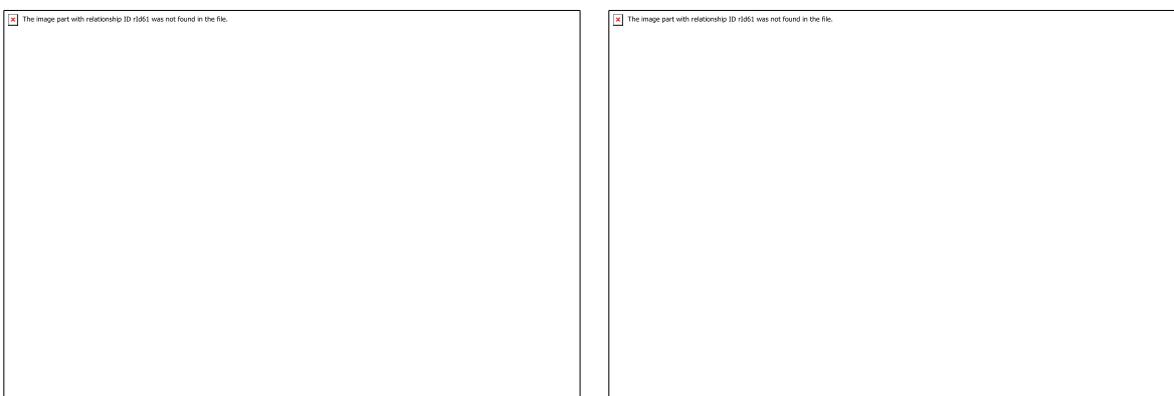
**Figure 11:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of D<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



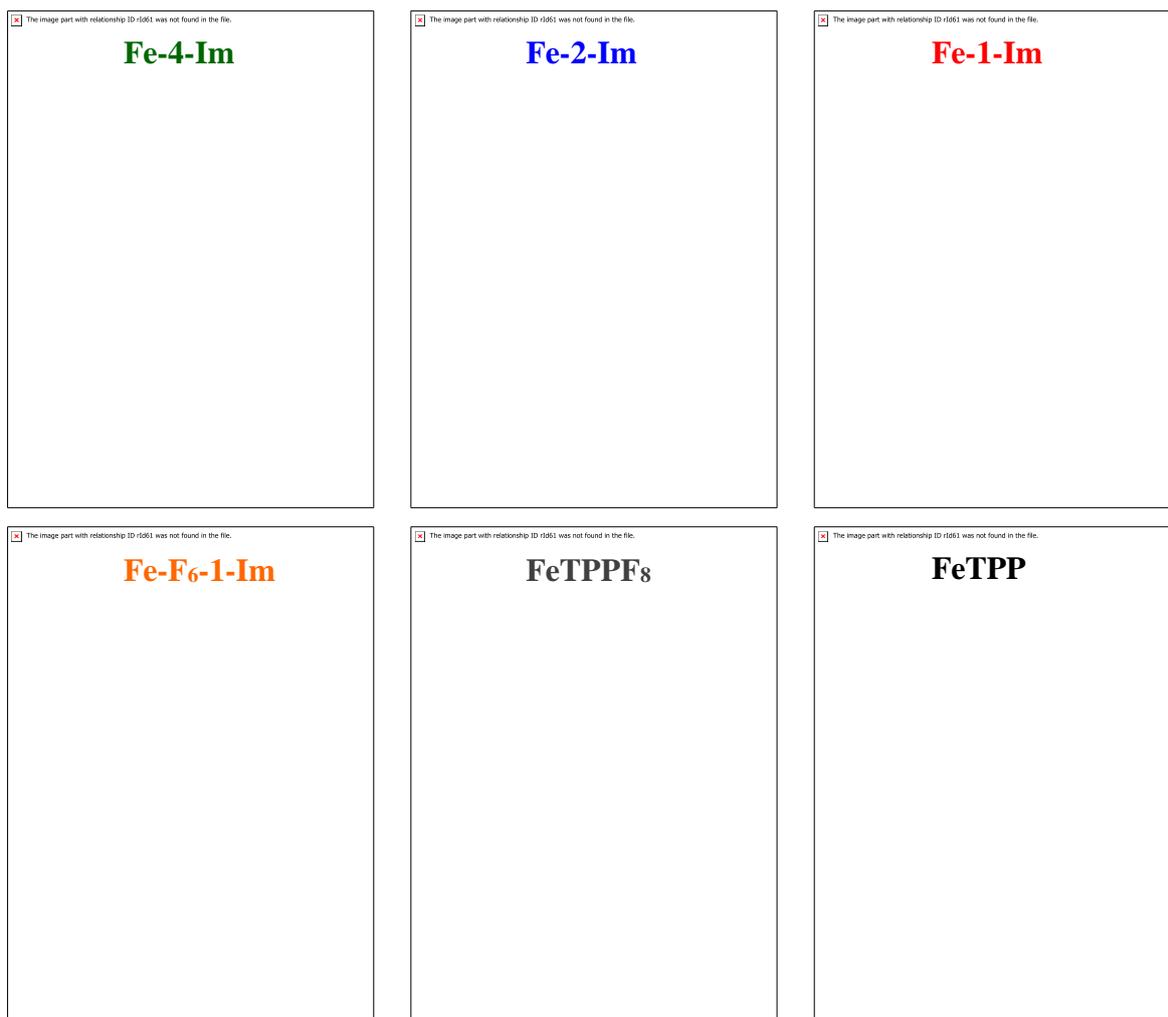
**Figure 12:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **FeTPPF<sub>20</sub>** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of D<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



**Figure 13:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **FeTPPF<sub>8</sub>** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of D<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).



**Figure 14:** Cyclic voltammograms (left) and *Foot Of the Wave Analysis* (right) of 1 mM **FeTTP** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated DMF with varying concentrations of D<sub>2</sub>O (red, orange, yellow, green, blue: 1.11, 2.22, 3.33, 4.44, 5.55 M).

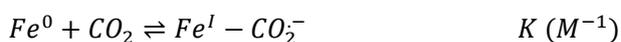
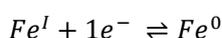


**Figure 15:** Cyclic voltammograms (forward reduction wave) of 1 mM **Fe-4-Im** (green), **Fe-2-Im** (blue), **Fe-1-Im** (red), **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** (orange), **FeTPPF<sub>8</sub>** (dark gray), and **FeTPP** (black) in CO<sub>2</sub>-saturated DMF with 5.55 M H<sub>2</sub>O (colored) or D<sub>2</sub>O (light gray) as proton source.

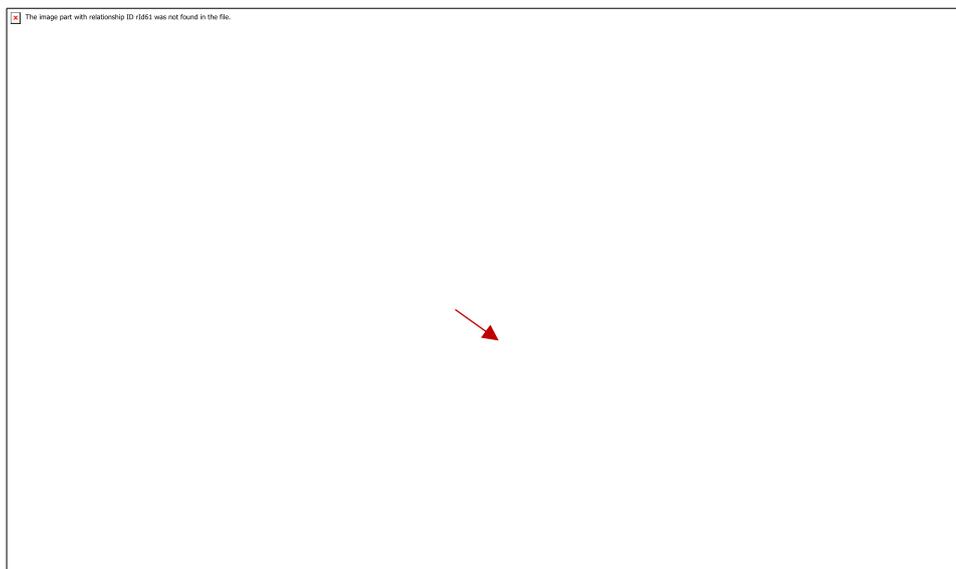
## CO<sub>2</sub> Binding Constant

The CO<sub>2</sub> binding constant ( $K_{\text{CO}_2}$ ) was calculated based on procedures reported in literature by analysis of the CVs under Ar and CO<sub>2</sub> in dry DMF (to avoid any catalytic turnover in the presence of proton source). For a reversible peak after CO<sub>2</sub> binding, the method proposed by Ingle,<sup>[151–153]</sup> as shown by equation 1, is widely used. This has been applied to **Fe-4-Im**, **Fe-2-Im**, **Fe-1-Im** and **Fe-F6-1-Im** to estimate the CO<sub>2</sub> binding constant ( $K_{\text{CO}_2}$  in M<sup>-1</sup>), with increased scan rate (1 V/s) to achieve reversible kinetics. We previously reported similar calculations for **FeTPP**, **FeTPPF<sub>8</sub>** and **FeTPPF<sub>20</sub>**.<sup>[154]</sup> The solubility of CO<sub>2</sub> in DMF at 25 °C was reported to be 0.23 M.<sup>[155]</sup>

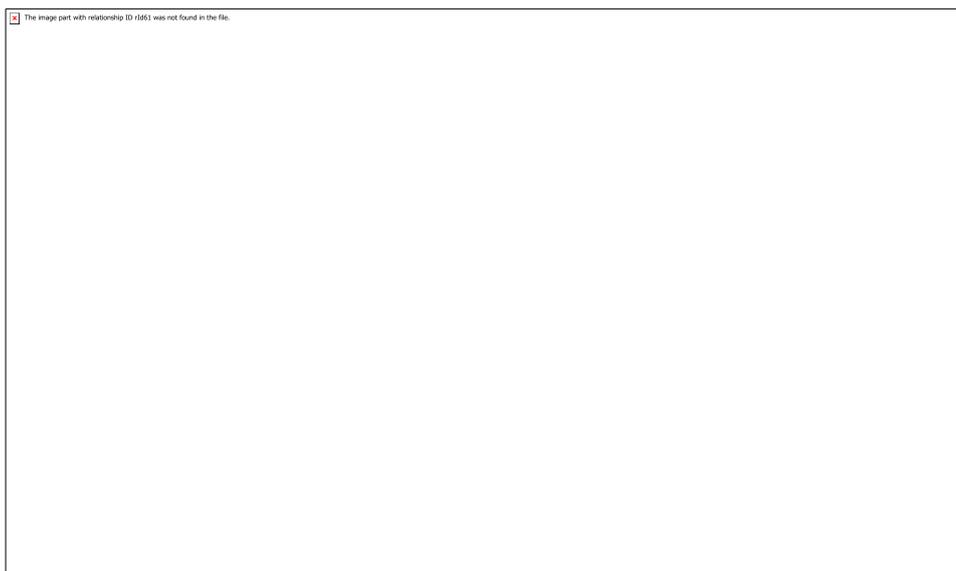
### Reversible kinetics upon CO<sub>2</sub> binding:



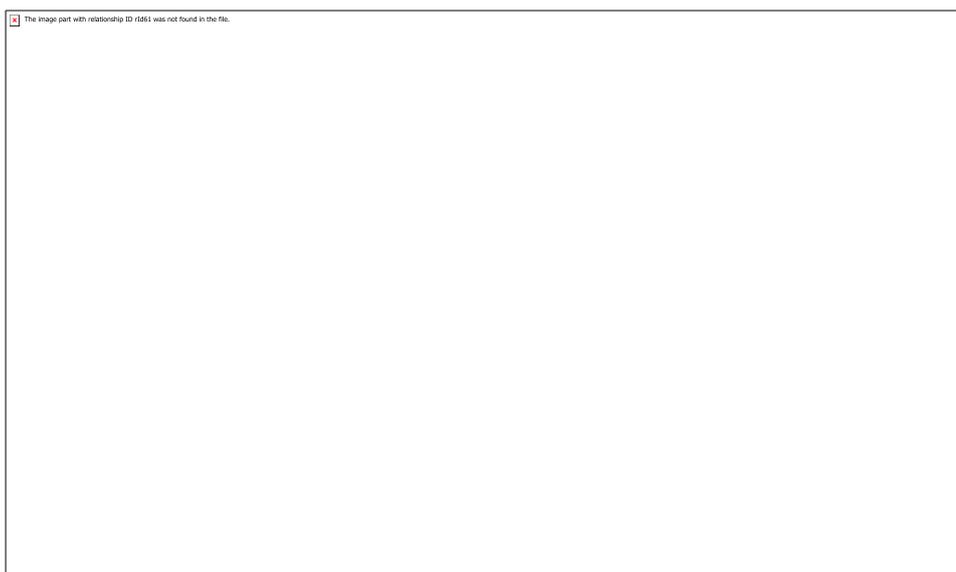
$$E^{0'} = E^0 + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln (1 + K[CO_2]) \quad \text{Equation 1}$$



**Figure 16:** Cyclic voltammograms of **Fe-2-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated dry DMF at a scan rate of 1 V/s.



**Figure 17:** Cyclic voltammograms of **Fe-1-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated dry DMF at a scan rate of 1 V/s.



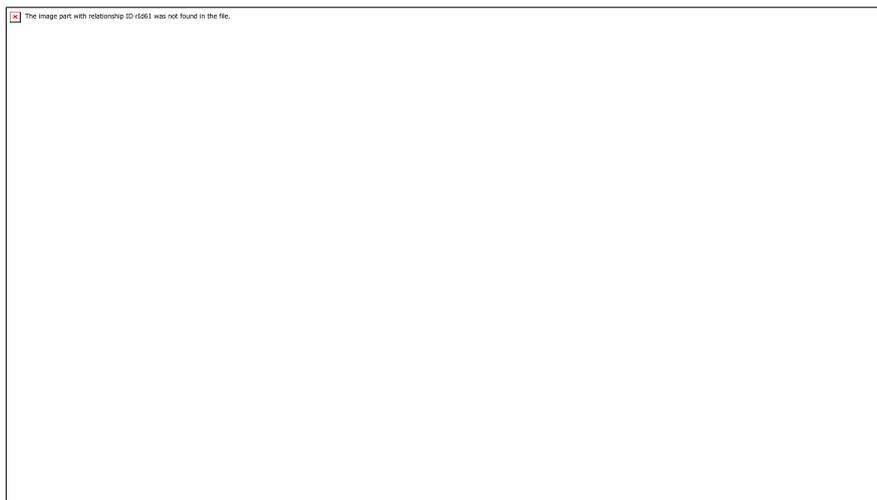
**Figure 18:** Cyclic voltammograms of **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** in Ar-saturated (black) and CO<sub>2</sub>-saturated dry DMF at a scan rate of 1 V/s.

### **Diffusion Coefficient**

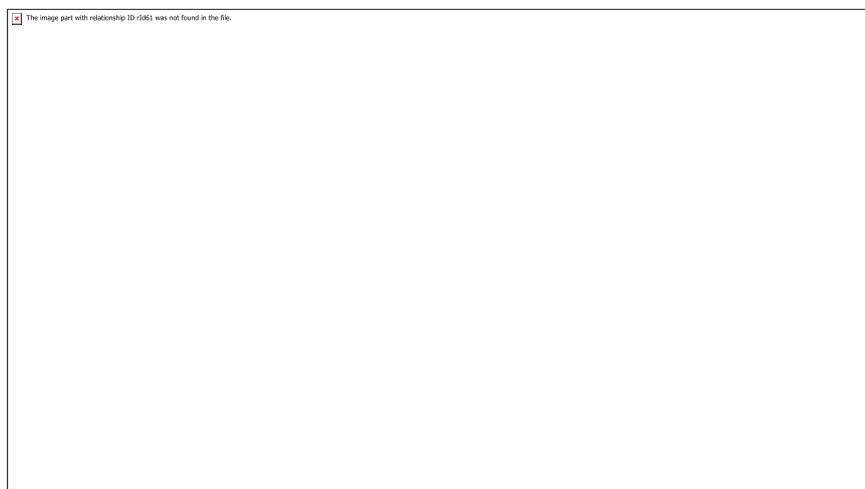
The diffusion coefficients of the catalysts were determined by plotting peak current as a function of square root of scan rate, following Randles-Sevcik equation:

$$i_p = 0.4463nFAC \left( \frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2}$$

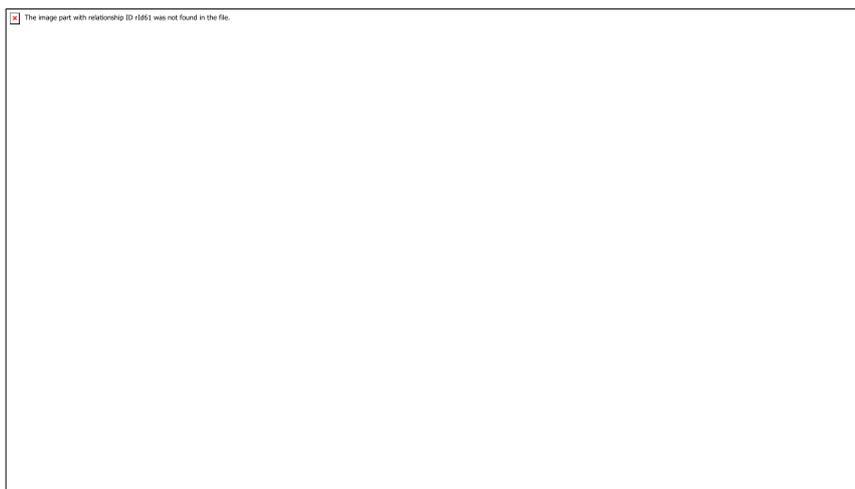
The following parameters were used:  $n$  (electron transferred) = 1,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $A = 0.07065 \text{ cm}^2$  (glassy carbon electrode with diameter of 3 mm),  $C = 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ .



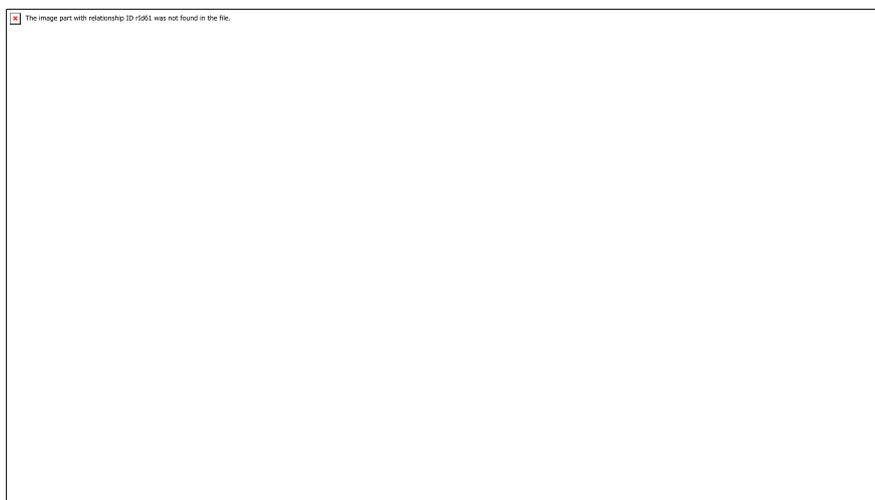
**Figure 19:** Diffusion cathodic current peaks ( $\text{Fe}^{\text{II/I}}$ ) of **Fe-4-Im** (1 mM) in Ar-saturated DMF containing 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ , as a function of square root of scan rate.



**Figure 20:** Diffusion cathodic current peaks ( $\text{Fe}^{\text{II/I}}$ ) of **Fe-2-Im** (0.9 mM) in Ar-saturated DMF containing 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ , as a function of square root of scan rate.



**Figure 21:** Diffusion cathodic current peaks ( $\text{Fe}^{\text{II/I}}$ ) of **Fe-1-Im** (0.5 mM) in Ar-saturated DMF containing 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ , as a function of square root of scan rate.



**Figure 22:** Diffusion cathodic current peaks ( $\text{Fe}^{\text{II/I}}$ ) of **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** (0.5 mM) in Ar-saturated DMF containing 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ , as a function of square root of scan rate.

**Tableau 1:** Calculated diffusion coefficients of the catalysts.

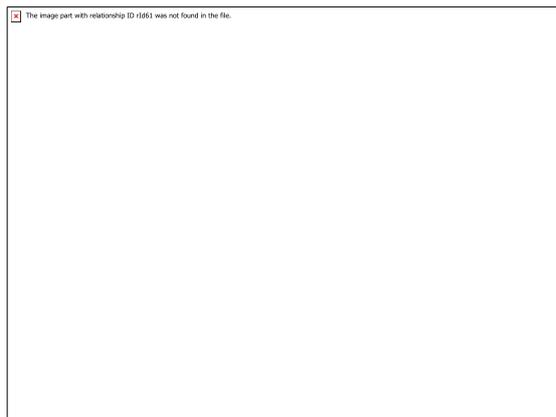
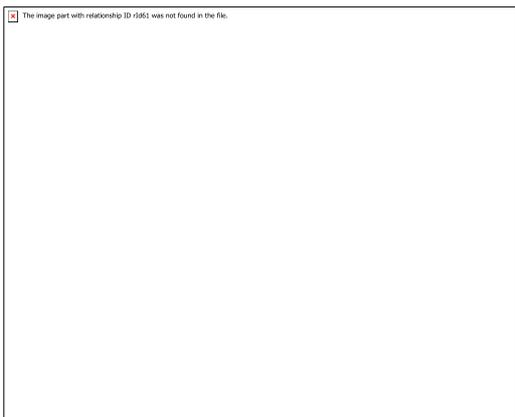
| Catalyst                     | Solvent          | Diffusion Coefficient / $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ |
|------------------------------|------------------|---|
| <b>Fe-4-Im</b>               | H <sub>2</sub> O | 2.64  |
| <b>Fe-4-Im</b>               | DMF              | 22.40   |
| <b>Fe-2-Im</b>               | DMF              | 24.86   |
| <b>Fe-1-Im</b>               | DMF              | 30.11   |
| <b>Fe-F<sub>6</sub>-1-Im</b> | DMF              | 30.99   |

## Bulk electrolysis and products characterization

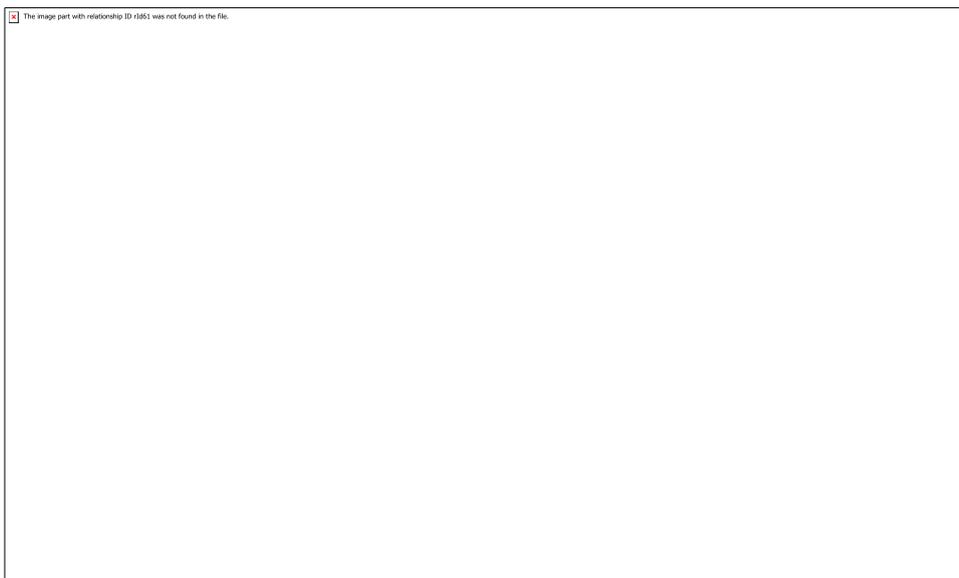
Bulk electrolysis was performed in a CO<sub>2</sub>-saturated water containing 0.1 M KCl as supporting electrolyte at pH = 6.3. A gas-tight two-compartment cell was used for this experiment, each cell having a volume of 43 mL. The first compartment was filled with 20 mL water containing KCl and 0.5 mM catalyst and the working electrode (glassy carbon rod, effective surface area of 1.41 cm<sup>2</sup>) and reference electrode (Ag/AgCl), while the second compartment was filled with 20 mL water containing KCl and contains the counter electrode (10 cm x 3 cm titanium grid with nominal space of 0.19 mm and wire diameter of 0.23 mm). After the electrolysis, the measured pH was 6.4.

Products analysis during the chronoamperometric experiment was performed by withdrawing 50 μL gas aliquots from the headspace of the first compartment cell with a gas-tight syringe and injected into a gas chromatography (GC - TraceGC Ultra, ThermoScientific) equipped with a 30 m molecular sieve porous layer open tubular (PLOT) column having an internal diameter of 0.53 mm, helium carrier gas, and a thermal conductivity detector (TCD). Peak separation between H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> were achieved by programming the oven temperature from an initial 40 °C for 2 min, ramped by 50 °C/min until a final temperature of 250 °C held for 2 min. H<sub>2</sub> was detected at 2.16 min, CO was detected at 3.13 min, and CO<sub>2</sub> was detected at 6.10 min. A splitless injector line was utilized to maximize the injection volume and become sensitive to possible trace amounts. A calibration curve relating peak area and concentration of CO (or H<sub>2</sub>) was established by injecting known amounts of pure CO (or H<sub>2</sub>) into the experimental set-up (electrolysis cell) and after 10 min equilibration time, 50 μL gas aliquots were drawn from the headspace and injected into the GC. This calibration method accounts for the headspace volume of the set-up and any CO dissolved in the solution and as such, it can be used to determine actual amounts of CO (or H<sub>2</sub>) produced.

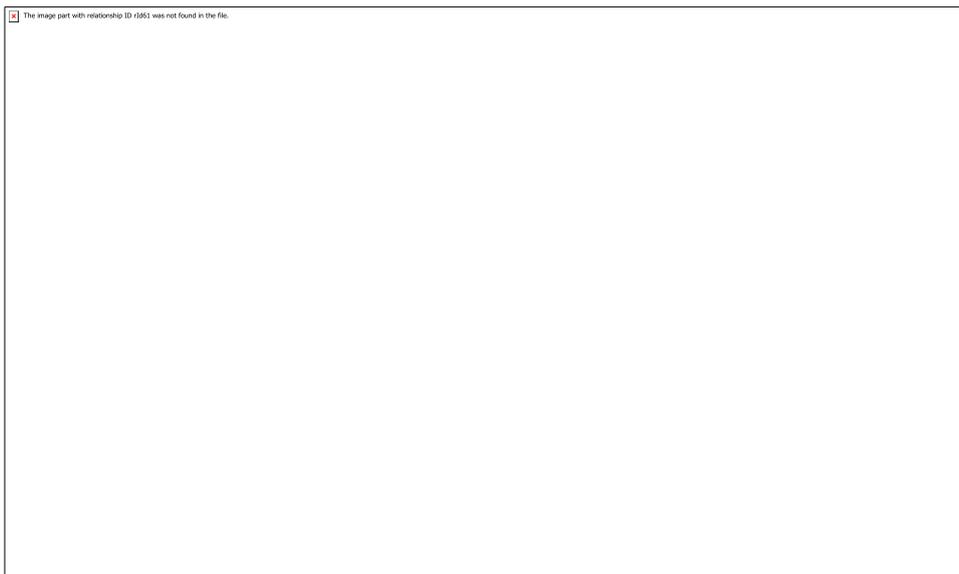
Faradic efficiency (FE) is determined from the slope of the plot of Q<sub>theo</sub> vs Q<sub>exp</sub> for the 2-electron reduction of CO<sub>2</sub> to CO. Q<sub>theo</sub> is the total charge passed calculated by integrating the current vs. time curves while Q<sub>exp</sub> is the total charge derived from the amount of CO (mol) detected by GC:  $Q_{\text{exp}} = 2 \times F \times n_{\text{CO}}$ .



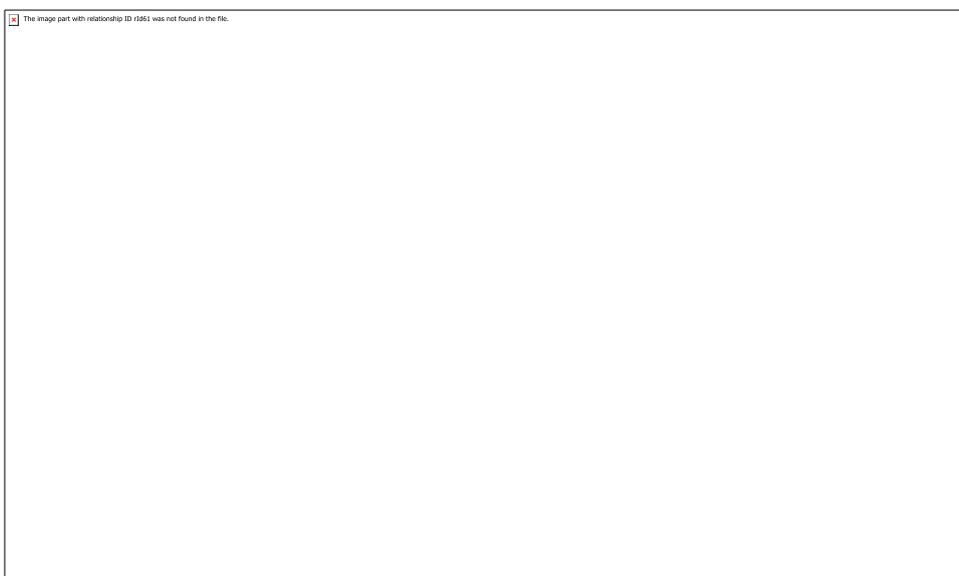
**Figure 23:** a) Electrolysis current as a function of time for catalyst **Fe-4-Im** in a CO<sub>2</sub>-saturated water with 0.1M KCl at  $E_{\text{electrolysis}} = -0.948 \text{ V vs NHE}$ , b) evolution of the produced CO as detected by gas chromatography (in all measurements H<sub>2</sub> gas concentration was less than the limit of detection).



**Figure 24:** Evolution of the produced CO as detected by gas chromatography during bulk electrolysis of **Fe-1-Im** showing a Faradaic efficiency of 89 % as indicated by the slope of the linear correlation between the experimental and theoretical charge passed.



**Figure 25:** Evolution of the produced CO as detected by gas chromatography during bulk electrolysis of **Fe-2-Im** showing a Faradaic efficiency of 89 % as indicated by the slope of the linear correlation between the experimental and theoretical charge passed.



**Figure 26:** Evolution of the produced CO as detected by gas chromatography during bulk electrolysis of **Fe-F<sub>6</sub>-1-Im** showing a Faradaic efficiency of 92 % as indicated by the slope of the linear correlation between the experimental and theoretical charge passed.

**Tableau 2:** Summary of parameters derived from bulk electrolysis experiments at an applied potential ( $E_{\text{app}}$ ) showing the amount of CO produced after 90 minutes electrolysis, total current density ( $J_{\text{TOT}}$ ), current density for CO ( $J_{\text{CO}}$ ), and Faraday Efficiency (FE).

| Catalyst                     | Concentration / mM | Solvent                  | $E_{\text{app}} / \text{V vs NHE}$ | CO / $\mu\text{mol}$ | $J_{\text{TOT}} / \text{mA cm}^{-2}$ | $J_{\text{CO}} / \text{mA cm}^{-2}$ | FE  |
|------------------------------|--------------------|--------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----|
| <b>4-Im-Fe</b>               | 0.50               | H <sub>2</sub> O         | -0.95                              | 62                   | 1.13                                 | 1.06                                | 91% |
| <b>2-Im-Fe</b>               | 0.47               | 9:1 DMF/H <sub>2</sub> O | -1.17                              | 81                   | 2.09                                 | 1.94                                | 93% |
| <b>1-Im-Fe</b>               | 0.50               | 9:1 DMF/H <sub>2</sub> O | -1.36                              | 111                  | 3.09                                 | 2.75                                | 89% |
| <b>1-Im-F<sub>6</sub>-Fe</b> | 0.42               | 9:1 DMF/H <sub>2</sub> O | -1.26                              | 29                   | 0.75                                 | 0.69                                | 92% |

## *Références bibliographiques*



- [1] Chiffres clés de l'énergie, **2019**.
- [2] R. J. Detz, J. N. H. Reek, B. C. C. van der Zwaan, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1653–1669.
- [3] D. P. Trans, D. R. Keeling, BP Statistical Review of World Energy 2019, **2019**.
- [4] État du climat mondial 2015-2019: le changement climatique s'accélère, **2019**.
- [5] O. Global Greenhouse Gas Emissions Data, **2016**.
- [6] Changements climatiques 2014, Rapport de synthèse, GIEC, Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, R. K. Pachauri, L. A. Meyer, **2015**.
- [7] U. The Paris Agreement, United nations, **2015**.
- [8] A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer, G. L. Waldrop, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6621–6658.
- [9] Y. Hori, in *Mod. Asp. Electrochem.* (Eds.: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco), Springer, New York, NY, **2008**, pp. 89–189.
- [10] A. J. V. Underwood, *Ind. Eng. Chem.* **1940**, *32*, 449–454.
- [11] G. C. Bond, *Platin. Met. Rev.* **2000**, *44*, 146–155.
- [12] W. Schneider, W. Diller, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, F. Ullmann, F. Ullmann, **2000**.
- [13] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 536–538.
- [14] H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani, M. Robert, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 70–88.
- [15] D. Hong, Y. Tsukakoshi, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6538–6541.
- [16] Y. Tamaki, O. Ishitani, *Nature* **2017**, *548*, 74–77.
- [17] T. Ouyang, H. Huang, J. Wang, D. Zhong, T. Lu, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 756–761.
- [18] F. Wang, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4393–4402.
- [19] J.-W. Wang, W.-J. Liu, D.-C. Zhong, T.-B. Lu, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 237–261.
- [20] M. Stanbury, J.-D. Compain, S. Chardon-Noblat, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *361*, 120–137.

- [21] C. Cometto, L. Chen, P.-K. Lo, Z. Guo, K.-C. Lau, E. Anxolabéhère-Mallart, C. Fave, T.-C. Lau, M. Robert, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3411–3417.
- [22] K. M. Waldie, F. M. Brunner, C. P. Kubiak, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 6841–6848.
- [23] J.-M. Savéant, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2348–2378.
- [24] N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 761–796.
- [25] A. Glüer, S. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 159–173.
- [26] R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4631–4701.
- [27] C. Jiang, A. W. Nichols, C. W. Machan, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9454–9468.
- [28] F. Franco, S. Fernández, J. Lloret-Fillol, *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *15*, 109–117.
- [29] K. E. Dalle, J. Warnan, J. J. Leung, B. Reuillard, I. S. Karmel, E. Reisner, *Chem Rev* **2019**, 124.
- [30] E. Anxolabéhère-Mallart, J. Bonin, C. Fave, M. Robert, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 5869–5878.
- [31] S. Meshitsuka, M. Ichikawa, K. Tamaru, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 158.
- [32] G. F. Manbeck, E. Fujita, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2015**, *19*, 45–64.
- [33] M. Zhu, R. Ye, K. Jin, N. Lazouski, K. Manthiram, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1381–1386.
- [34] N. N. Furuya, S. Koide, *Electrochimica Acta* **1991**, 1309–1313.
- [35] Y. Cheng, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*.
- [36] C. Xi-Zhang, M. Ying, W. Mao-Lian, L. Li, *Acta Chim. Sin.* **1986**, *4*, 133–139.
- [37] M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8455–8466.
- [38] K. Elouarzaki, V. Kannan, V. Jose, H. S. Sabharwal, J. Lee, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900090.
- [39] J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 245–268.
- [40] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19981–19985.
- [41] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5015–5016.
- [42] M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841–

2888.

- [43] M. Wikström, K. Krab, V. Sharma, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2469–2490.
- [44] S. Amanullah, P. Saha, A. Nayek, M. E. Ahmed, A. Dey, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, DOI 10.1039/D0CS01405B.
- [45] C. J. Reed, Q. N. Lam, E. N. Mirts, Y. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 2486–2539.
- [46] K. Takahashi, K. Hiratsuka, H. Sasaki, S. Toshima, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 305–308.
- [47] C. Costentin, J.-M. Savéant, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0087.
- [48] A. W. Nichols, C. W. Machan, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 397.
- [49] Y. Matsubara, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1999–2004.
- [50] S. Bhunia, A. Rana, P. Roy, D. J. Martin, M. L. Pegis, B. Roy, A. Dey, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9444–9457.
- [51] M. Hammouche, D. Lexa, J. M. Savéant, M. Momenteau, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *249*, 347–351.
- [52] C. Costentin, S. Drouet, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9023–9031.
- [53] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *Science* **2012**, *338*, 90–94.
- [54] C. Costentin, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111*, 14990–14994.
- [55] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, A. Tatin, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 6882–6886.
- [56] I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 28951–28960.
- [57] I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16639–16644.
- [58] P. Gotico, B. Boitrel, R. Guillot, M. Sircoglou, A. Quaranta, Z. Halime, W. Leibl, A. Aukauloo, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4552–4557.
- [59] P. Gotico, L. Roupnel, R. Guillot, M. Sircoglou, W. Leibl, Z. Halime, A. Aukauloo, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 22637–22641.
- [60] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11235–11242.

- [61] C. Costentin, J.-M. Savéant, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1226–1236.
- [62] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2996–3006.
- [63] R. B. Ambre, Q. Daniel, T. Fan, H. Chen, B. Zhang, L. Wang, M. S. G. Ahlquist, L. Duan, L. Sun, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 14478–14481.
- [64] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742.
- [65] J.-H. Jeoung, H. Dobbek, *Science* **2007**, *318*, 1461–1464.
- [66] H. Dobbek, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1104–1116.
- [67] P. Gotico, Z. Halime, A. Aukauloo, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 2381–2396.
- [68] H. Dobbek, V. Svetlitchnyi, L. Gremer, R. Huber, O. Meyer, *Science* **2001**, *293*, 1281–1285.
- [69] J. Fessler, J.-H. Jeoung, H. Dobbek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8560–8564.
- [70] T. Reda, C. M. Plugge, N. J. Abram, J. Hirst, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 10654–10658.
- [71] J. M. Le, K. L. Bren, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2168–2180.
- [72] N. Sonoyama, M. Kirii, T. Sakata, *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 213–216.
- [73] J. Shen, R. Kortlever, R. Kas, Y. Y. Birdja, O. Diaz-Morales, Y. Kwon, I. Ledezma-Yanez, K. J. P. Schouten, G. Mul, M. T. M. Koper, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8177.
- [74] Z. Weng, J. Jiang, Y. Wu, Z. Wu, X. Guo, K. L. Materna, W. Liu, V. S. Batista, G. W. Brudvig, H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8076–8079.
- [75] Y. Wu, J. Jiang, Z. Weng, M. Wang, D. L. J. Broere, Y. Zhong, G. W. Brudvig, Z. Feng, H. Wang, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 847–852.
- [76] D. Quezada, J. Honores, M. García, F. Armijo, M. Isaacs, *New J Chem* **2014**, *38*, 3606–3612.
- [77] D. Quezada, J. Honores, M. J. Aguirre, M. Isaacs, *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 4090–4100.
- [78] S. Aoi, K. Mase, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10226–10228.
- [79] A. Tatin, C. Comminges, B. Kokoh, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113*, 5526–5529.
- [80] A. Maurin, M. Robert, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12084–12087.
- [81] M. Zhu, J. Chen, L. Huang, R. Ye, J. Xu, Y.-F. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.*

**2019**, 58, 6595–6599.

- [82] A. Maurin, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2492–2495.
- [83] S. Sinha, J. J. Warren, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 12650–12656.
- [84] R. McGuire Jr., D. K. Dogutan, T. S. Teets, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, D. G. Nocera, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 411.
- [85] J. Bonin, A. Maurin, M. Robert, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 334, 184–198.
- [86] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Chem Soc Rev* **2013**, 42, 2423–2436.
- [87] C. G. Margarit, C. Schnedermann, N. G. Asimow, D. G. Nocera, *Organometallics* **2019**, 38, 1219–1223.
- [88] A. J. Libbey, J. T. Stock, *Anal. Chem.* **1970**, 42, 526–529.
- [89] G. F. Manbeck, J. T. Muckerman, D. J. Szalda, Y. Himeda, E. Fujita, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 7457–7466.
- [90] J. Agarwal, T. W. Shaw, H. F. Schaefer, A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5285–5294.
- [91] M. L. Clark, P. L. Cheung, M. Lessio, E. A. Carter, C. P. Kubiak, *ACS Catal.* **2018**, 8, 2021–2029.
- [92] P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 2966–2974.
- [93] F. Franco, C. Cometto, F. Ferrero Vallana, F. Sordello, E. Priola, C. Minero, C. Nervi, R. Gobetto, *Chem Commun* **2014**, 50, 14670–14673.
- [94] G. Neri, I. M. Aldous, J. J. Walsh, L. J. Hardwick, A. J. Cowan, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 1521–1526.
- [95] L. Rotundo, C. Garino, E. Priola, D. Sassone, H. Rao, B. Ma, M. Robert, J. Fiedler, R. Gobetto, C. Nervi, *Organometallics* **2019**, 38, 1351–1360.
- [96] S. A. Chabolla, C. W. Machan, J. Yin, E. A. Dellamary, S. Sahu, N. C. Gianneschi, M. K. Gilson, F. A. Tezcan, C. P. Kubiak, *Faraday Discuss.* **2017**, 198, 279–300.
- [97] G. Liu, Y.-J. Fan, J.-L. Zhang, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2020**, 24, 465–472.
- [98] E. M. Nichols, J. S. Derrick, S. K. Nistanaki, P. T. Smith, C. J. Chang, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 2952–2960.
- [99] P. Sen, B. Mondal, D. Saha, A. Rana, A. Dey, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 5965–5977.
- [100] U. Manna, S. Kayal, S. Samanta, G. Das, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 10374–10386.

- [101] E. M. Nichols, C. J. Chang, *Organometallics* **2019**, *38*, 1213–1218.
- [102] P. Gotico, L. Roupnel, R. Guillot, M. Sircoglou, W. Leibl, Z. Halime, A. Aukauloo, *Angew. Chem.* **2020**, ange.202010859.
- [103] J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3932–3934.
- [104] J. Song, E. L. Klein, F. Neese, S. Ye, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7500–7507.
- [105] A. Chapovetsky, T. H. Do, R. Haiges, M. K. Takase, S. C. Marinescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5765–5768.
- [106] A. Chapovetsky, M. Welborn, J. M. Luna, R. Haiges, T. F. Miller, S. C. Marinescu, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 397–404.
- [107] C. W. Machan, S. A. Chabolla, J. Yin, M. K. Gilson, F. A. Tezcan, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14598–14607.
- [108] E. Haviv, D. Azaiza-Dabbah, R. Carmieli, L. Avram, J. M. L. Martin, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12451–12456.
- [109] H. Rao, L. C. Schmidt, J. Bonin, M. Robert, *Nature* **2017**, *548*, 74–77.
- [110] H. Rao, J. Bonin, M. Robert, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13834–13839.
- [111] H. Rao, C.-H. Lim, J. Bonin, G. M. Miyake, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17830–17834.
- [112] S. Sung, D. Kumar, M. Gil-Sepulcre, M. Nippe, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13993–13996.
- [113] S. Sung, X. Li, L. M. Wolf, J. R. Meeder, N. S. Bhuvanesh, K. A. Grice, J. A. Panetier, M. Nippe, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6569–6582.
- [114] E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, Y. Naruta, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16900–16903.
- [115] Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, Y. Naruta, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24533.
- [116] B. A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, R. I. Masel, *Science* **2011**, *334*, 643–644.
- [117] J. Choi, T. M. Benedetti, R. Jalili, A. Walker, G. G. Wallace, D. L. Officer, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 14158–14161.
- [118] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1427–1439.
- [119] A. Didier, L. Michaudet, D. Ricard, V. Baveux-Chambenoit, P. Richard, B. Boitrel, *Eur J Org Chem* **2001**, 10.

- [120] Z. Halime, M. Lachkar, T. Roisnel, E. Furet, J.-F. Halet, B. Boitrel, *Angew Chem* **2007**, *5*.
- [121] I. Hijazi, T. Roisnel, P. Even-Hernandez, E. Furet, J.-F. Halet, O. Cador, B. Boitrel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10652–10653.
- [122] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625–627.
- [123] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145–3149.
- [124] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476–476.
- [125] J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J. C. Marchon, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7868–7870.
- [126] J. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5215–5215.
- [127] R. Young, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 898–909.
- [128] C. Römel, J. Song, M. Tarrago, J. A. Rees, M. van Gastel, T. Weyhermüller, S. DeBeer, E. Bill, F. Neese, S. Ye, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4745–4750.
- [129] A. J. Göttle, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4826–4834.
- [130] V. Artero, *Environ. Sci.* **2014**, *7*.
- [131] C. Costentin, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8245–8250.
- [132] R. R. Gagne, J. L. Allison, D. M. Ingle, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2767–2774.
- [133] M. D. Sampson, A. D. Nguyen, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5460–5471.
- [134] B. Mondal, A. Rana, P. Sen, A. Dey, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11214–11217.
- [135] K. Izutsu, **2002**, 352.
- [136] W. Li, Z. Zhang, B. Han, S. Hu, Y. Xie, G. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6452–6456.
- [137] L. Chen, Z. Guo, X.-G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart, K.-C. Lau, T.-C. Lau, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10918–10921.
- [138] A. Khadhraoui, P. Gotico, B. Boitrel, W. Leibl, Z. Halime, A. Aukauloo, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11630–11633.
- [139] M. L. Pegis, B. A. McKeown, N. Kumar, K. Lang, D. J. Wasylenko, X. P. Zhang, S. Raugei, J. M. Mayer, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 850–856.

- [140] M. L. Pegis, C. F. Wise, B. Koronkiewicz, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11000–11003.
- [141] M. L. Pegis, C. F. Wise, D. J. Martin, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2340–2391.
- [142] C. Costentin, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16669–16675.
- [143] C. Costentin, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11821–11829.
- [144] K. Saihara, Y. Yoshimura, S. Ohta, A. Shimizu, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10619.
- [145] A. Verma, J. P. Stoppelman, J. G. McDaniel, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 403.
- [146] C. Ma, A. Laaksonen, C. Liu, X. Lu, X. Ji, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8685–8720.
- [147] A. Warshel, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 284–290.
- [148] P. K. Sharma, Z. T. Chu, M. H. M. Olsson, A. Warshel, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 9661–9666.
- [149] A. Warshel, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1978**, *75*, 5250–5254.
- [150] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, Wiley, **1995**.
- [151] E. M. Nichols, J. S. Derrick, S. K. Nistanaki, P. T. Smith, C. J. Chang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2952–2960.
- [152] R. R. Gagne, J. L. Allison, D. M. Ingle, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2767–2774.
- [153] M. D. Sampson, A. D. Nguyen, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5460–5471.
- [154] P. Gotico, B. Boitrel, R. Guillot, M. Sircoglou, A. Quaranta, Z. Halime, W. Leibl, A. Aukauloo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4504–4509.
- [155] Iqbal. Bhugun, Doris. Lexa, J.-Michel. Saveant, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3994–3996.

