



HAL
open science

Matériaux catalytiques innovants à base d'hydroxydes lamellaires nanostructurés et de complexes organométalliques ou d'oxydes métalliques pour la catalyse de l'électroréduction sélective du CO₂

Mélanie Guyot

► **To cite this version:**

Mélanie Guyot. Matériaux catalytiques innovants à base d'hydroxydes lamellaires nanostructurés et de complexes organométalliques ou d'oxydes métalliques pour la catalyse de l'électroréduction sélective du CO₂. Chimie. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALV100 . tel-04558028

HAL Id: tel-04558028

<https://theses.hal.science/tel-04558028v1>

Submitted on 24 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : CSV- Chimie et Sciences du Vivant

Spécialité : Chimie inorganique et Bio inorganique

Unité de recherche : Département de Chimie Moléculaire

Matériaux catalytiques innovants à base d'hydroxydes lamellaires nanostructurés et de complexes organométalliques ou d'oxydes métalliques pour la catalyse de l'électroréduction sélective du CO₂

Innovative catalytic materials based on nanostructured lamellar hydroxides and organometallic complexes or metal oxides for catalysis of the selective electroreduction of CO₂

Présentée par :

Mélanie GUYOT

Direction de thèse :

Sylvie CHARDON

DIRECTRICE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

Cyrille COSTENTIN

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Co-directeur de thèse

Rapporteurs :

Corinne LAGROST

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Bretagne et Pays de la Loire

Christophe BUCHER

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Rhône Auvergne

Thèse soutenue publiquement le **30 novembre 2023**, devant le jury composé de :

Sylvie CHARDON

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Directrice de thèse

Cyrille COSTENTIN

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Co-directeur de thèse

Corinne LAGROST

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Bretagne et Pays de la Loire

Rapporteuse

Christophe BUCHER

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Rhône Auvergne

Rapporteur

Carlos SANCHEZ SANCHEZ

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Paris Centre

Examineur

Pierre-Antoine BONNEFONT

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP

Président



Remerciements

J'ai commencé ma thèse le 1^{er} Octobre 2020 au Département de Chimie Moléculaire au sein de l'équipe EMPRe et elle s'est terminée le 30 novembre 2023. Je tiens à m'adresser aux personnes que j'ai côtoyées durant ma thèse, ponctuellement ou régulièrement, et qui m'ont apportées leur soutien technique et/ou humain.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma directrice de thèse, Sylvie Chardon, Directrice de Recherche CNRS au DCM, pour son mentorat exceptionnel, sa patience et son engagement constant. Ses conseils et son soutien ont été inestimables tout au long de cette aventure. Je souhaite également remercier mon co-directeur de thèse, Cyrille Costentin, Professeur des Universités à l'Université Grenoble Alpes. Sylvie et Cyrille ont partagé leurs expertises à la fois en électrochimie moléculaire et en chimie de coordination. Lorsque j'ai débuté mon doctorat, en effet, j'étais encore novice dans ces domaines. Grâce à leur participation à l'encadrement de ma thèse j'ai non seulement acquis des compétences, mais également développé un fort intérêt pour ce domaine scientifique.

Je souhaite remercier tous les membres du projet CALHYCO2 pour leur contribution. Ma thèse était inscrite dans le cadre d'une collaboration fructueuse avec deux autres laboratoires de recherche. Je souhaite adresser mes remerciements aux spécialistes des matériaux LDH (hydroxydes doubles lamellaires), Vanessa Prévot et Christine Mousty, toutes deux Directrice de Recherche CNRS à l'ICCF à Clermont-Ferrand. Un grand merci à Ali Tharini, avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer. Tout comme moi, il a mené à bien sa thèse et l'a soutenue avec succès en avril 2023. Je le félicite chaleureusement pour cette réussite. Mes remerciements s'étendent également à Jordane Degiral, en stage de fin d'études à l'ICCF, qui a contribué au développement des derniers matériaux LDH du projet.

J'exprime cette fois-ci ma reconnaissance envers les experts des matériaux LSH (hydroxydes simples lamellaires), Guillaume Rogez, Directeur de Recherche CNRS, et Juan Aguire, post-doctorant à l'IPCMS à Strasbourg. Merci à eux pour leur accueil chaleureux lors de mon déplacement à Strasbourg en février 2021. Merci Juan de m'avoir conseillé et épaulé lors de ma venue à Strasbourg, à travers ton expérience tu as su m'aider à prendre confiance en moi. Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Marie-Noëlle Lalloz, Ingénieure de Recherche à l'IPCMS, qui a assuré la synthèse de la plupart des ligands et quelques complexes que j'ai utilisés au cours de ma thèse. Son accompagnement pendant plus d'un mois a été précieux, elle a généreusement consacré du temps à me former au laboratoire de synthèse. Je lui suis profondément reconnaissante de m'avoir transmis toutes ses techniques. Faire partie de ce projet a été une expérience enrichissante. J'ai particulièrement apprécié de travailler en collaboration, de créer un réseau, et surtout d'avoir l'opportunité de voyager lors des déplacements annuels du projet ANR.

Je souhaite également remercier les deux rapporteurs de mon jury de thèse, Corinne Lagrost, Directrice de Recherche CNRS à l'ISCR à Rennes et Christophe Bucher, Directeur de Recherche CNRS à l'ENS de Lyon, pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit de thèse. Je remercie également les

examineurs Carlos Sanchez-Sanchez, Chargé de Recherche CNRS au LISE à Paris Sorbonne et Pierre-Antoine Bonnefont, Professeur des Universités à INPGrenoble UGA, d'avoir tous deux accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Bien entendu, je tiens à tous les remercier d'avoir assisté à ma soutenance de thèse et d'avoir partagé leurs perspectives enrichissantes sur mes travaux de recherche.

Je ne manquerai pas de remercier chaleureusement les membres du jury de mon CSI, Liliane Guerente, Christine Mousty et Marie-Noëlle Collomb pour avoir suivi l'évolution de mes travaux de thèse au cours de ces années et pour avoir apporté des suggestions visant à améliorer mon projet de recherche.

Je souhaite également mettre en avant la contribution précieuse des stagiaires qui ont collaboré avec moi sur ce projet, en participant activement aux expériences d'électrocatalyses et/ou aux synthèses des complexes. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Mamadou Sangaré (M1), Djamil Mari (L3), Océane Barras (L3), Dorian Vallantin (M1), ainsi qu'à Emma Amic (M2) pour leur engagement et leur contribution significative. Merci à Christophe Bucher et à ses stagiaires Mohammad Shoeb (M2) et Nada Asaad (M2) pour leur contribution essentielle à la synthèse d'un complexe de Re. Merci également de m'avoir accueilli à l'ENS de Lyon pour que j'effectue les premiers tests des synthèses micro-onde des complexes de Ru.

Je remercie également mes collègues de laboratoire et de bureau, en particulier Rana Deeba, avec qui j'ai commencé et terminé ma thèse. Notre parcours commun a été marqué par un soutien mutuel et une collaboration fructueuse. Un grand merci à Florian Molton et Sélim Sirach, dont la présence et l'aide ont été précieuses pour résoudre les « petits » problèmes du quotidien au laboratoire. Un salut spécial à l'équipe "FuelSea" composée de Baptiste Dautreppe, Richard Barré, et Damien Mouchel Dit Leguerrier. La porte de leur bureau était toujours ouverte pour trouver du réconfort et du soutien lorsque les choses ne se déroulaient pas comme prévu... Je n'oublierai pas de remercier chaleureusement, les permanents du 3^{ème} étage, Jérôme Fortage, Marie-Noëlle Collomb, David Martin et Eder Tomas-Gonzalez-De-Mendivil mais également les étudiants, Valentin Thery, Ludivine Delfau, Alix Haurez, Adrian Ahlberg, Camille Chartier, Victoria Lorenzo Ocampo et Céline Naddour pour les moments partagés tant au laboratoire qu'en dehors (notamment à la salle d'escalade).

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers tous mes anciens professeurs, encadrants de stage, ainsi qu'à tous mes amis et anciens colocataires qui, directement ou indirectement, ont été présents tout au long de mon parcours académique et ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Enfin, j'aimerais exprimer ma profonde gratitude envers mes parents, Edith et Jérôme, pour avoir cru en mes capacités et en ma volonté de réussir mes études. Leur amour a constitué un soutien inconditionnel, et je leur en suis infiniment reconnaissante. Mes remerciements s'adressent également à ma sœur, Séverine et à mon frère, Damien pour leurs encouragements constants. Je n'oublierai certainement pas de remercier mon compagnon, Nicolas, pour avoir effectué la dernière relecture de cette thèse, ainsi que pour sa présence quotidienne qui a été d'un grand soutien.

Merci à tous pour votre soutien et vos encouragements.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de la conversion du dioxyde de carbone (CO_2) par voie électrochimique. Dans le cadre d'un projet ANR, en collaboration avec deux autres unités de recherche, nous avons travaillé sur l'élaboration de nouveaux catalyseurs hybrides pour la réaction de réduction du CO_2 (RRCO₂). Ces matériaux sont composés d'hydroxydes simples ou doubles lamellaires (LSH/LDH) et de catalyseurs organométalliques de la RRCO₂, fonctionnalisés par des groupes anioniques du type carboxylates, sulfonates et phosphonates. Le premier axe de recherche est relatif à l'étude spectroélectrochimique (UV-Vis et IR) en solution de complexes rhénium(I) bipyridine (bpy) carbonyle modèles, et à l'impact de la connexion électronique des substituants de la bpy, via des liaisons directes ou via des espaceurs tel que méthylène ou phénylène, avec le centre métallique. Les études révèlent les mécanismes de réduction de ces complexes et montrent que la déconnexion électronique des substituants du ligand bpy, servant à l'immobilisation des complexes dans les matériaux, avec le centre métallique du complexe est primordiale pour conserver les propriétés catalytiques. Par la suite, l'intercalation de complexes de rhénium dans des LSH/LDH à base de Zinc et Mg-Al a été réalisée. Des études préliminaires par voltammétrie cyclique montrent le potentiel de ce type de matériaux hybrides pour la catalyse de l'électroréduction du CO_2 . La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'intercalation d'une porphyrine de fer dans des LSH/LDH, ainsi qu'à l'étude des propriétés électrocatalytiques des matériaux résultants pour la RRCO₂. L'analyse électrochimique indique que les porphyrines de fer ont une très faible activité lorsqu'elles sont immobilisées dans ce type de matériaux, le plus stable étant obtenu avec un LDH. Cette partie de notre étude a permis de mettre en évidence la non innocence des matériaux LDH/LSH, hôtes de porphyrine de Fe, pour la catalyse de réduction des protons durant la RRCO₂. La troisième partie décrit l'étude des propriétés électrochimiques de complexes Ru carbonyle, dont la bpy est substituée en position 5,5' par une fonction ester ou acide, au vu de leur immobilisation dans des LSH/LDH. Finalement, nous nous sommes intéressés à l'électroactivité et aux propriétés catalytiques intrinsèques des matériaux LSH/LDH à base de Cu. En effet, lorsque des feuilletts hydroxylés contiennent du cuivre après réduction, les matériaux métalliques électrogénérés sont des catalyseurs de la RRCO₂ en acide formique en milieu aqueux avec un rendement faradique de l'ordre de 40 %.

Abstract

This thesis was undertaken in the context of the electrochemical conversion of carbon dioxide (CO_2). As part of an ANR project, in collaboration with two other research units, we worked on the development of new hybrid catalysts for the CO_2 reduction reaction (CO_2RR). These materials are composed of single or double lamellar hydroxides (LSH/LDH) and organometallic CO_2RR catalysts, functionalized by anionic groups such as carboxylates, sulphonates and phosphonates. The first area of research relates to the spectroelectrochemical (UV-Vis and IR) study in solution of model rhenium(I) carbonyl bipyridine (bpy) complexes, and the impact of the electronic connection of the bpy substituents, via direct bonds or via spacers such as methylene or phenylene, with the metal center. The studies reveal the reduction mechanisms of these complexes and show that the electronic disconnection of the substituents of the bpy ligand, used to immobilise the complexes in the materials, with the metal centre of the complex is essential to retain the catalytic properties. The intercalation of rhenium complexes in Zn and Mg-Al-based LSH/LDH was then carried out, and preliminary studies using cyclic voltammetry show the potential of this type of hybrid material to catalyse the electroreduction of CO_2 . The second part is devoted to the study of the intercalation of an iron porphyrin in LSH/LDH, as well as to the study of the electrocatalytic properties of the resulting materials for CO_2RR . Electrochemical analysis indicates that iron porphyrins have very low activity when immobilised in this type of material, the most stable being obtained with an LDH. This part of our study highlighted the non-innocence of LDH/LSH materials, which host Fe porphyrin, for proton reduction catalysis during CO_2RR . The third part describes the study of the electrochemical properties of Ru carbonyl complexes in which the bpy is substituted in the 5,5' position by an ester or acid function, with a view to their immobilisation in LSH/LDH. Finally, we looked at the electroactivity and intrinsic catalytic properties of Cu-based LSH/LDH materials. Indeed, when hydroxylated sheets contain copper, after reduction the electrogenerated metallic materials are catalysts for CO_2RR in formic acid in aqueous medium with a faradic yield of around 40 %.

Abréviations

AF : Acide formique

CCUS : Captage, stockage et valorisation du CO₂ (*carbon Capture, Use and Storage*)

CE : Contre électrode

CF : Feutre de carbone

CFH : Cellule fermée hermétiquement

CCM : Chromatographie sur couche mince

COF : *Covalent organic framework*

CP : Papier carbone (*carbone paper*)

CPE : *Control potentiel electrolysis*

CPG : Chromatographie en phase gazeuse (*gas chromatography*)

DMF : N,N-diméthylformamide

e⁻ : Electron

E_{app} : Potentiel appliqué

E_x⁰ : Potentiel standard

E_{pa} : Potentiel anodique

E_{pc} : Potentiel cathodique

EDG : Groupement électrodonneur (*electron donating group*)

EM : Electrode Modifiée

ERCO₂ : Electroréduction du CO₂

ET : Electrode de travail

EWG : Groupement électroattracteur (*electron-withdrawing group*)

EDG : Groupement électrodonneur (*electron-donating group*)

F : Constante de Faraday (96 500 C mol⁻¹)

GC : Carbone vitreux (*glassy carbon*)

GDE : Electrode à diffusion de gaz (*gaz diffusion electrode*)

Gr : Graphène

HA : Acide de Brønsted

HER : Réaction de dégagement de l'hydrogène (*hydrogen Evolution Reaction*)

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance (*high-performance liquid chromatography*)

ICCF : Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

ICP-AES : Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (*inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*)

ILCT : *Inter-ligand Charge-Transfer*

IPCMS : Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg

IR : Infrarouge

ITO : Oxyde d'étain et d'indium (*indium Tin Oxide*)

LDA : Lithium diisopropylamine
LDH : Hydroxydes doubles lamellaires (*layered doubles hydroxides*)
LOH : Hydroxydes lamellaires (*layered hydroxides*)
LSH : Hydroxydes simples lamellaires (*layered simples hydroxides*)
NHE : : *Normal Hydrogen Electrode*
Nf : Nafion[®]
MLCT : *Metal Ligand Charge Transfer*
MOF : *Métal organic framewrok*
MS : Spectrométrie de masse (*mass spectroscopy*)
MW : Mirco-onde (*microwave*).
OER : *Oxygen Evolution Reaction*
PA : Pression atmosphérique
pyr : Pyrrole
ppyr : Polypyrrole
PXRD : Diffraction des rayons X sur poudre (*powder X-ray diffraction*)
Q : Charge (C)
RHE : *reversible hydrogen electrode*
Rf : Rendement faradique
RRCO₂ : Réaction de réduction du CO₂
S_{app} : Surface apparente
SCE : *Saturated calomel electrode*
SEC : Spectroélectrochimie
SEM-EDS : Microscopie électronique à balayage / Spectroscopie à dispersion d'énergie (*scanning electron microscopy / energy dispersive spectroscopy*)
SFCO₂ : Sous flux continu de CO₂
SHE : *Standard hydrogen electrode*
sh : Epaulement (*shoulder*)
TA : Température ambiante
TC : Transfert de charges
TCD : *Thermal conductivity detector*
TFE : 2,2,2-trifluoroéthanol
TE : Transfert d'électrons
TOF : *Turnover frequency*
TON : *Turnover number*
UV-Vis : Ultraviolet-visible
VC : Voltammétrie cyclique (*cyclic voltammetry*)
VDW : Forces de Van der Waals
XRD : Diffraction des rayons X (*X-ray diffraction*)
PXRD : Diffraction des rayons X sur poudre (*powder X-ray diffraction*)
η : Surtention (*overpotential*)

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Remerciments | 1 |
| Résumé | 5 |
| Abstract | 5 |
| Abréviations | 7 |
| INTRODUCTION GENERALE | 17 |
| I. Le CO ₂ , un gaz à effet de serre : Objectif zéro émission nette..... | 18 |
| II. Capturer, stocker et valoriser le CO ₂ | 20 |
| CHAPITRE I | 25 |
| Etat de l'art : Catalyse de la réduction électrochimique du CO₂ à l'aide de catalyseurs moléculaires en milieu homogène et immobilisés | 25 |
| I. La transformation du CO ₂ | 26 |
| I.1. Les produits issus de la transformation du CO ₂ | 26 |
| I.2. L'électrocatalyse de la réaction de réduction du CO ₂ | 27 |
| II. Les catalyseurs moléculaires homogènes pour l'ERCO ₂ | 31 |
| II.1. Complexes de rhénium bpy tris-carbonyle | 32 |
| II.2. Complexes de ruthénium bpy bis-carbonyle | 36 |
| II.3. Complexes de porphyrine de Fer | 40 |
| III. Du catalyseur moléculaire en solution au matériaux catalitiques | 45 |
| III.1. Immobilisation non-covalente | 46 |
| III.1.a. Complexes de rhénium bpy carbonyle..... | 46 |
| III.1.b. Complexes de porphyrine de fer..... | 48 |
| III.2. Immobilisation covalente | 50 |
| III.2.a. Complexes de rhénium bpy carbonyle..... | 51 |
| III.2.b. Complexes de porphyrine de fer..... | 52 |
| III.3. Immobilisation par encapsulation dans un réseau polymérique..... | 54 |
| III.3.a. Electropolymérisation | 54 |
| III.3.b. Gel de polymères | 56 |
| III.4. Immobilisation dans un réseau 3D | 57 |
| III.4.a. Complexes de rhénium bpy carbonyle..... | 57 |
| III.4.b. Complexes de porphyrine de fer..... | 58 |
| IV. Propriétés des complexes de ruthénium bpy carbonyle | 61 |
| IV.1. Propriétés catalytiques vis à vis l'ERCO ₂ | 61 |

| | |
|--|----|
| IV.2. Immobilisation des complexes de ruthénium bpy carbonyle..... | 63 |
| V. Présentation du projet CALYCO2, dans lequel s'inscrit ma thèse..... | 64 |
| V.1. Hydroxydes lamellaires (LOH)..... | 65 |
| V.1.a. Hydroxydes doubles lamellaires | 65 |
| V.1.b. Hydroxydes simples lamellaires..... | 67 |
| V.2. Structuration du projet – objectif de la thèse | 68 |
| VI. Bibliographie | 70 |

CHAPITRE II..... 81

Partie 1 : Etude des propriétés électrochimiques en solution de complexes de rhénium carbonyle bipyridine fonctionnalisées par des groupes ester 81

| | |
|---|-----|
| I. Introduction | 82 |
| II. Étude des propriétés redox du ligand L1 et des complexes correspondants : ReL1-CH ₃ CN et ReL1 . | 84 |
| II.1. Synthèse, propriétés redox et électrocatalytiques de L1 | 84 |
| II.1.a. Synthèse de L1 | 84 |
| II.1.b. Propriétés redox de L1 | 85 |
| II.1.c. Propriétés électrocatalytiques de L1..... | 88 |
| II.2. Synthèses et études des propriétés électrochimiques de ReL1-CH ₃ CN et ReL1..... | 90 |
| II.2.a. Synthèses de ReL1-CH ₃ CN et ReL1 | 90 |
| II.2.b. Propriétés redox de ReL1-CH ₃ CN | 91 |
| II.2.c. Propriétés redox de ReL1 | 96 |
| II.3. Propriétés catalytiques de ReL1 / ReL1-CH ₃ CN pour l'ERCO ₂ en milieu hydro-organique homogène | 101 |
| III. Étude des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de ReL2..... | 103 |
| III.1. Synthèse et étude des propriétés électrochimiques de ReL2..... | 103 |
| III.1.a. Synthèses de L2 et de ReL2 | 103 |
| III.1.b. Propriétés redox du complexe ReL2 | 103 |
| III.2. Propriétés catalytiques de ReL2 pour l'ERCO ₂ en milieux hydro-organique homogène | 106 |
| IV. Influence des positions de fonctionnalisation des ligands bpy ; propriétés des complexes de Re correspondants..... | 107 |
| IV.1. Propriétés redox et catalytiques de ReL3 et ReL4 : | 107 |
| IV.2. Conclusion | 110 |
| V. Étude des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de ReL5 et ReL6..... | 110 |
| V.1. Synthèses de L5, L6 et des complexes ReL5 et ReL6 | 111 |
| V.1.a. Synthèses de L5 et ReL5..... | 111 |
| V.1.b. Synthèses de L6 et ReL6..... | 111 |
| V.2. Propriétés électrochimiques de ReL5 | 112 |
| V.3. Propriétés électrochimiques de ReL6..... | 116 |

| | |
|---|------------|
| V.4. Propriétés catalytiques de ReL5 et ReL6 pour l'ERCO ₂ | 120 |
| VI. Conclusion..... | 122 |
| Partie 2 : Etude des propriétés électrochimiques en solution de complexes de rhénium carbonyle bipyridine fonctionnalisée par des acides carboxyliques | 124 |
| I. Étude des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de ReL1-ac, ReL5-ac et ReL6-ac..... | 125 |
| I.1. Propriétés électrochimiques de ReL1-ac | 126 |
| I.2. Propriétés électrochimiques de ReL5-ac | 129 |
| I.2.a. Synthèses de L5-ac et ReL5-ac | 129 |
| I.2.b. Propriétés redox de ReL5-ac | 129 |
| I.3. Propriétés électrochimiques de ReL6-ac..... | 132 |
| I.3.a. Synthèses de L6-ac et ReL6-ac | 132 |
| I.3.b. Propriétés redox de ReL6-ac | 133 |
| II. Étude des propriétés électrocatalytiques de ReL1-ac, ReL5-ac et de ReL6-ac vis-à-vis de la RRCO ₂ | 136 |
| Partie 3 : Immobilisation des complexes de rhénium carbonyle bipyridine dans des matériaux hydroxydes métalliques lamellaires | 139 |
| I. Matériaux hybrides : Zn-LSH-ReL1ac | 140 |
| I.1. Préparation du matériau Zn-LSH-ReL1ac | 140 |
| I.2. Caractérisations physico-chimiques de Zn-LSH-ReL1ac..... | 141 |
| I.3. Étude des propriétés électrochimiques et catalytiques de Zn-LSH-ReL1-ac..... | 143 |
| I.3.a. Propriétés redox et catalytiques de ReL1-ac en milieu aqueux | 143 |
| I.3.b. Propriétés redox et catalytiques de Zn-LSH-DS et Zn-LSH-ReL1-ac en milieu aqueux..... | 144 |
| I.4. Conclusion..... | 148 |
| II. Matériaux hybrides : Mg ₂ Al-LDH-ReL1ac et Mg ₂ Al-LDH-ReL5-ac | 149 |
| III. Conclusion..... | 153 |
| IV. Bibliographie | 154 |
| CHAPITRE III..... | 159 |
| Immobilisation d'un complexe de porphyrine de fer dans des matrices LDH/LSH pour la catalyse de l'ERCO₂..... | 159 |
| I. Introduction | 160 |
| I.1. Immobilisation de porphyrines de fer | 160 |
| I.2. La place des LDH-FeTSPP dans l'électrochimie | 163 |
| II. Les hybrides LDH-FeTSPP et LSH-FeTSPP pour l'ERCO ₂ | 164 |
| II.1. Préparation des matériaux | 165 |
| II.2. Caractérisations physico-chimiques | 165 |
| II.3. Etude des propriétés électrochimiques de FeTSPP et de Zn ₂ Cr-LDH-FeTSPP en milieu aqueux | |

| | |
|---|------------|
| II.3.a. Propriétés électrochimiques et catalytiques de FeTSPP | 169 |
| II.3.b. Propriétés électrochimiques et catalytiques de Zn ₂ Cr-LDH-FeTSPP | 171 |
| II.3.b. Propriétés électrocatalytiques de Zn ₂ Cr-LDH-FeTSPP | 173 |
| III. Conclusion..... | 175 |
| IV. Bibliographie | 178 |
| CHAPITRE IV | 183 |
| Synthèse et étude des propriétés électrochimiques de complexes de ruthénium bis-carbonyle | |
| bipyridine fonctionnalisée par des groupes ester et acide carboxylique | 183 |
| I. Introduction | 184 |
| II. Synthèses des complexes..... | 185 |
| III. Étude des propriétés électrochimiques | 189 |
| III.1. Propriétés électrochimiques de RuL1 | 189 |
| III.2. Propriétés électrochimiques de RuL1-ac | 195 |
| IV. Conclusion..... | 197 |
| V. Bibliographie | 199 |
| CHAPITRE V | 203 |
| Les matériaux hydroxydes lamellaires à base de cuivre, électrocatalyseurs pour l'ERCO₂ en acide | |
| formique..... | 203 |
| I. Introduction | 204 |
| II. Les LOH à base de Cu | 205 |
| II.1. Matériaux à base de Cu-LDH pour l'ERCO ₂ | 206 |
| II.2. Matériaux à base de Cu-LSH pour l'ERCO ₂ | 209 |
| II.3. Comparaison des performances de Cu ₂ Al-LDH-DS / Cu-LSH-DS pour l'ECO ₂ R en milieu aqueux .. | 212 |
| III. Conclusion..... | 218 |
| IV. Bibliographie | 219 |
| CHAPITRE VI | 221 |
| Conclusion générale | 221 |
| CHAPITRE VII | 225 |
| Partie expérimentale..... | 225 |
| | 225 |
| I. Produits chimiques..... | 226 |
| I.1. Électrochimie | 226 |
| I.2. Synthèses | 226 |
| II. Électrochimie | 227 |

| | |
|---|-----|
| II.1. Voltammétrie cyclique | 227 |
| II.2. Spectroélectrochimie | 228 |
| II.3. Électrolyse à potentiel contrôlé | 229 |
| II.4. Préparations des EM@GC et EM@CP | 230 |
| II.5. Analyse des produits de l'ERCO ₂ | 232 |
| III. Synthèses et caractérisation | 233 |
| III.1. Techniques de caractérisation | 233 |
| III.2. Synthèses des Ligands L1 à L4, L1-ac et L3-ac | 233 |
| III.3. Synthèses des Ligands L5 et L5-ac | 237 |
| III.4. Synthèses des Ligands L6 et L6-ac | 240 |
| III.5. Synthèses des complexes : [Re(L _x)(CO) ₃ Cl] et [Re(L _x -ac)(CO) ₃ Cl] avec x = 1 à 6 | 241 |
| III.6. Synthèse des complexes [Ru(L)(CO) ₂ Cl ₂] avec L = L1-ac /L1/L3-ac | 246 |
| IV. Matériaux | 250 |
| IV.1. Techniques de caractérisation | 250 |
| IV.2. Synthèses des matériaux | 251 |
| V. Bibliographie | 254 |



INTRODUCTION GENERALE



I. Le CO₂, un gaz à effet de serre : Objectif zéro émission nette

Les énergies fossiles sont actuellement les énergies les plus utilisées dans le monde, principalement parce que les trois grandes sources, pétrole, charbon et gaz naturel possèdent des densités d'énergie élevées.^[1] Elles sont faciles à stocker et à déplacer, les technologies qui les transforment sont bien maîtrisées, ce qui donne de nombreux avantages à leur consommation. Néanmoins, leur combustion entraîne la libération d'un gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone (CO₂) qui participe au changement climatique.^[2,3] En plus d'avoir un impact néfaste sur l'écologie, ces énergies fossiles sont en quantité limitée.^[4-6] D'après le rapport de 2022 de l'agence internationale de l'énergie (AIE), les émissions mondiales de CO₂ liées à l'énergie ont augmenté de 321 Mt, soit 0.9 % de plus en 2022, pour atteindre un nouveau record de plus de 36.8 Gt.^[3]

Afin de lutter contre les changements climatiques, l'Accord de Paris a été adopté le 12 décembre 2015 par les dirigeants mondiaux lors du rassemblement annuel de la Conférence des Parties (COP) à la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC).^[7] L'Accord de Paris est un traité international juridiquement contraignant sur les changements climatiques, il est entré en vigueur le 4 novembre 2016. L'Union Européen (UE) et 193 autres « parties » adhèrent à ce traité. Des experts politiques, des scientifiques et des économistes du climat ont fixé des objectifs à long terme, destinés à orienter l'ensemble des nations. Les trois principaux objectifs sont axés sur des efforts climatiques, de transparence et de solidarité :

- Abaisser considérablement les émissions mondiales de gaz à effet de serre afin de maintenir l'augmentation de la température moyenne mondiale en dessous de 2 °C au cours du siècle présent et continuer les efforts visant à limiter cette augmentation à 1.5 °C.
- Réévaluer les plans d'actions des gouvernements tous les cinq ans.
- Aider financièrement les pays en développement à réduire leurs émissions, à renforcer leur résilience et accroître leurs capacités d'adaptation aux effets produits par le changement climatique.

Ainsi, pour limiter le réchauffement de la planète à 1.5 °C, il convient de réduire les émissions de CO₂ de 45 % d'ici à 2030 afin d'atteindre l'objectif de zéro émission nette d'ici à 2050.^[8]

Pour respecter cet engagement, la Commission Européenne a dévoilé en décembre 2019, une stratégie visant à la neutralité carbone, c'est-à-dire à un équilibre entre les émissions et l'absorption du CO₂. Cet ensemble d'initiatives politiques est connu sous le nom de Pacte Vert pour l'Europe appelé également « *European Green Deal* », en anglais. Tout en garantissant l'équité sociale, l'UE vise à relever les principaux défis en matière d'environnement, de climat, de biodiversité et de développement durable. Pour ce faire, le Pacte Vert couvre presque tous les domaines politiques en adoptant une stratégie intégrée et transversale (Figure 1). Ce plan a pour but de faire de l'Europe le premier continent neutre sur le plan climatique, selon la Commission Européenne.^[9,10]

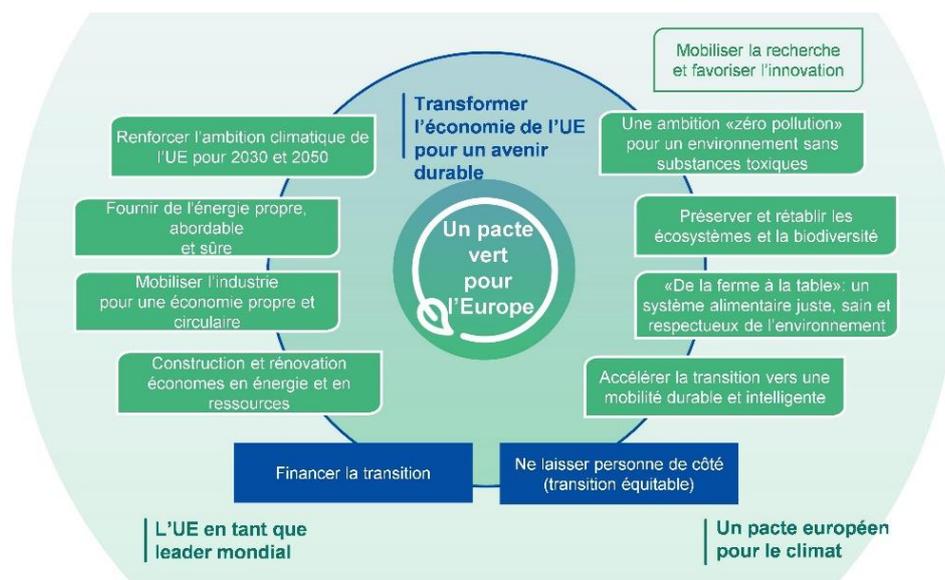


Figure 1 : Les objectifs du Pacte Vert d'après le rapport de la Commission Européenne.^[9]

Le 14 juillet 2021, la commission dévoile une nouvelle feuille de route climatique, le paquet de propositions législatives « Fit for 55 ». L'UE a rehaussé son objectif de 2030, à savoir de diminuer de 55 % ses émissions carbone. « Fit for 55 » comporte des textes précisant les politiques et mesures à mettre en œuvre pour atteindre l'objectif. La majeure partie des textes sont des réformes législatives qui couvrent des problématiques liées au transport, logement et commerce international. Parmi la nouvelle feuille de route, de nouvelles mesures ont été présentées, comme l'interdiction des moteurs thermiques d'ici 2035, la rénovation obligatoire

des bâtiments les moins performants, la taxe carbone aux frontières, et pour finir, la suppression des quotas carbone gratuit et l'élargissement du marché au secteur du bâtiment, du transport, et du maritime.^[10,11]

Ce paquet doit maintenant être soumis à des négociations, visant à parvenir à un consensus suivi d'un vote global en 2023.^[12]

II. Capter, stocker et valoriser le CO₂

En 2021, la part des énergies renouvelables dans la consommation finale brute de l'UE était de 21.8 % contre 9.6 % en 2004.^[13,14] Effectivement, des progrès ont été réalisés, mais nous sommes encore loin de l'objectif fixé par le « Fit 55 », qui ambitionne d'atteindre d'ici 2030, une utilisation de 40 % d'énergie provenant de sources d'énergies renouvelables.^[10,11]

Dans le but d'accompagner la transition énergétique, il est possible de mettre en œuvre des technologies de captage du CO₂ dès le point de production. Il faut souligner que la majorité des industries lourdes tels que la sidérurgie, cimenterie, raffinage, chimie et pétrochimie, ne disposent pas de technologies de substitution permettant de réduire considérablement leurs émissions de CO₂. Le captage, le stockage et la valorisation du CO₂ (CCUS : *Carbon Capture, Use and Storage*) est actuellement considéré comme indispensable pour notre avenir, mais ces technologies doivent encore démontrer qu'elles peuvent être industrialisées à un coût acceptable.^[15,16] Le captage du CO₂ se classifie en trois catégories, pré, post et oxy-combustion dans lesquels certaines techniques consistent à utiliser l'adsorption,^[17] l'absorption chimique ou physique,^[18] l'absorption sur des membranes ^[19,20] ou bien encore par carbonatation minérale.^[21,22]

L'étape suivante est le transport et le stockage du CO₂. Dans le cas où il n'est pas utilisé à des fins industrielles, il est prévu de l'enfouir dans des points géologiques stratégiques, tels que des réservoirs de pétrole et de gaz épuisés ou des aquifères salins.^[23] Le CO₂ peut être utilisé et valorisé de façon directe ou indirecte. L'utilisation directe implique une utilisation du CO₂ dans son état gazeux ou en suspension dans une solution. Actuellement, il est employé dans divers domaines tels que, par exemple la récupération assistée des hydrocarbures, les boissons gazeuses, la conservation des aliments et les extincteurs.^[24] Sinon, son utilisation indirecte implique sa conversion par le biais de différents processus chimiques et biologiques

pour générer divers produits chimiques, matériaux et combustibles (Figure 2). Ces derniers peuvent être classés dans 5 grandes catégories : les bioproduits, les matériaux solides, les combustibles, les produits chimiques & les matériaux et combustibles chimiques.^[25]

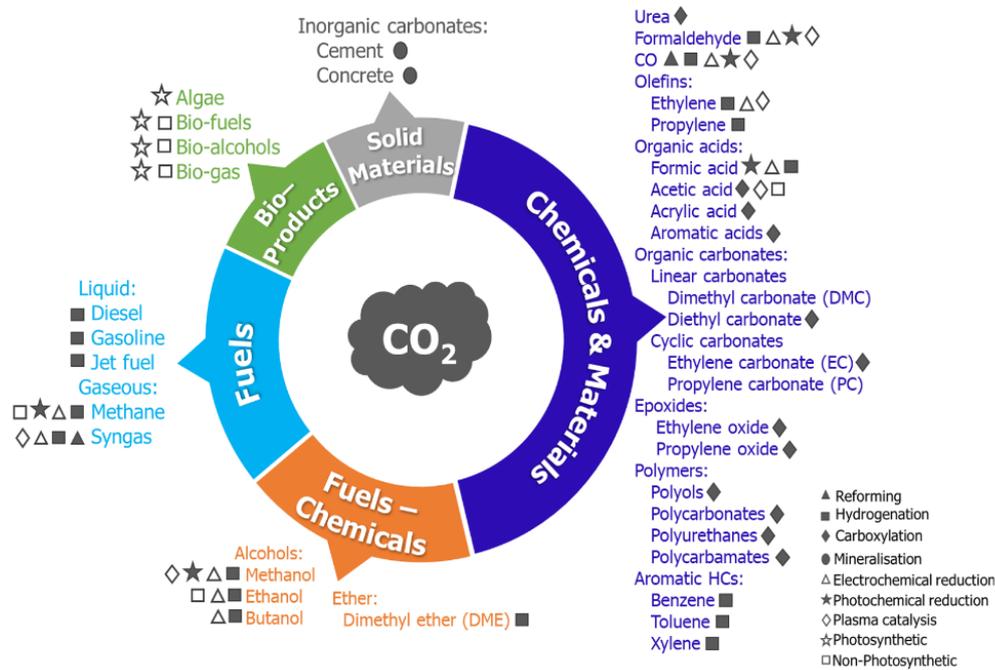


Figure 2 : Produits issus de la conversion du CO₂. Reproduit avec copyright © 2023, Elsevier.^[25]

Lorsque la transformation est biologique, deux processus de conversion sont possibles : photosynthétique^[26] et non-photosynthétique qui implique l'utilisation de bactéries aérobies ou anaérobies.^[27,28] Les techniques de transformation chimique peuvent être réparties en 7 catégories distinctes (reforming,^[29] hydrogénation,^[30,31] carboxylation,^[32] minéralisation,^[33] réduction électrochimique,^[34] réduction photochimique^[35] et catalyse par plasma^[36]). Par ailleurs, d'après l'étude de Kamkeng et al. basée sur les données résultantes du programme « Smart CO₂ Transformation (SCO2T) » en 2016, 53 % des projets étaient des projets de laboratoire, tandis que les projets pilotes, de démonstration et commerciaux représentaient respectivement 23, 10 et 14 % pour un total de 189 projets (Figure 3.A). La Figure 3.B indique leur répartition dans chaque type de processus de transformation.^[25]

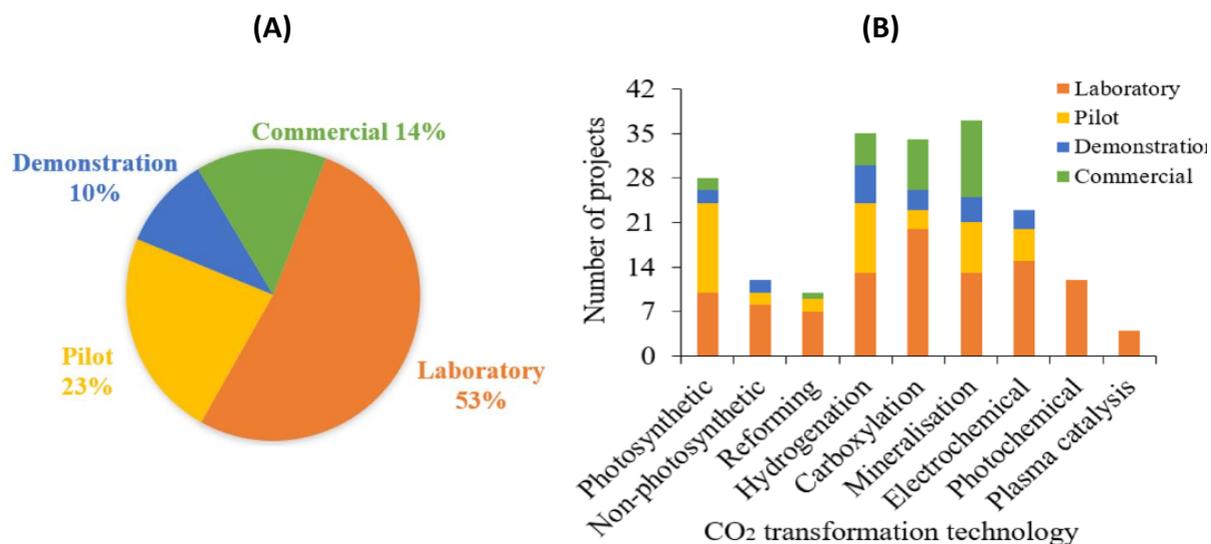


Figure 3 : (A) Répartition par type des projets relatifs aux technologies de transformation du CO₂. (B) Répartition des projets par technologies de transformation du CO₂. Reproduit avec copyright © 2023, Elsevier.^[25]

Tous les produits issus de la conversion du CO₂ présentent un intérêt d'un point de vue industriel. Effectivement, cette molécule est une ressource qui pourrait devenir une matière première carbonée pour de nombreux produits/matériaux. À ce jour, la plupart des projets de transformation du CO₂ (Figure 3) sont à un stade expérimental en laboratoire, notamment pour les procédés électrochimiques, photochimiques, non-photosynthétiques et pour la catalyse plasma. Bien qu'il y ait eu des progrès ces dernières années dans l'activation et la conversion du CO₂, aucun système n'est assez performant pour être mis sur le marché. En raison de la grande stabilité de la molécule de CO₂, les procédés actuels nécessitent soit des températures/pressions élevées, soit des surtensions de transformation excessives, soit des catalyseurs utilisant des métaux stratégiques peu disponibles ou très coûteux. Il est important de noter également que le pourcentage de conversion du CO₂ en certain produits comme, par exemple : éthylène, éthane, méthanol et éthanol, est faible avec les catalyseurs actuels qui ne sont pas sélectifs. En résumé, le coût associé à la conversion du CO₂ demeure l'un des principaux facteurs à considérer.^[37,38]

CHAPITRE I



Etat de l'art :
Catalyse de la réduction
électrochimique du CO₂ à l'aide de
catalyseurs moléculaires en milieu
homogène et immobilisés



I. La transformation du CO₂

I.1. Les produits issus de la transformation du CO₂

Le CO₂ est une molécule linéaire composée d'un atome de carbone relié par deux doubles liaisons à deux atomes d'oxygène (O=C=O). Le carbone est à son degré d'oxydation le plus élevé (+ 4). Par conséquent, c'est une molécule stable ($\Delta G_f^\circ = - 396 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[39] Il convient de noter que les produits de transformation du CO₂ peuvent être classés en deux catégories. Il y a les produits où le carbone conserve son état d'oxydation + 4 et ceux où il est réduit à + 2 ou moins (Figure 4). Les produits de la 1^{ère} catégorie (urée, matériaux polymères et carbonates inorganiques) requièrent des échanges énergétiques minimales pour entrer en réaction avec des réactifs, tels que des hydroxydes, des amines, des oléfines, des alcynes et des diènes. En revanche, les produits qui sont issus d'une réaction de réduction de CO₂ (RRCO₂), tels que le monoxyde de carbone (CO), l'acide formique (AF), le méthanol (MeOH), et les hydrocarbures, nécessitent des échanges énergétiques plus importants. La présence de réactifs fortement réducteurs (dihydrogène, métaux) et/ou l'application d'énergie électrique ou thermique, et de radiations devient indispensable.^[38,39] Effectivement, les énergies libres de Gibbs des produits de la RRCO₂ sont supérieures à celle du CO₂, donc les réactions ne sont pas thermodynamiquement favorables.^[40]

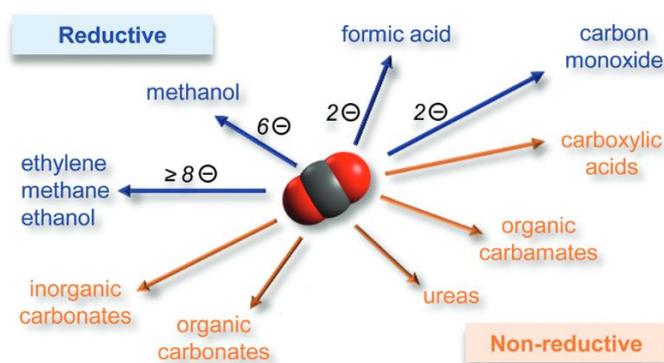
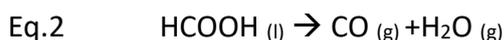


Figure 4 : Produits de transformation du CO₂ classés en deux catégories. Reproduit avec copyright © 2023, The Royal Society of Chemistry.^[38]

Les produits de la 1^{ère} catégorie sont principalement utilisés en tant que réactifs chimiques, alors que ceux de la 2^{ème} sont employés à la fois comme réactifs chimiques et comme carburants. Etant donné que le marché mondial des carburants est 12 à 14 fois plus important que celui des produits chimiques, il est plus intéressant de convertir le CO₂ par réaction de réduction afin de produire AF, CO, éthylène, méthanol, éthanol etc...^[38-40]

Par exemple, l'un des principaux avantages à produire de l'AF est que cette molécule a une capacité à stocker du H₂. En effet, H₂ est un combustible prometteur pour la transition énergétique, mais sa faible densité (0.0899 kg à 0 °C, 0.10 MPa), environ dix fois inférieure à celle de l'air, pose des problèmes de stockage et de transport. De plus, H₂ est un composé inflammable, ce qui ajoute de la complexité à son utilisation (sécurité).^[33] Par le biais de la déshydrogénation/décarboxylation de l'AF, la restitution de H₂ est possible (Eq.1), mais sa décomposition peut entraîner également la production de CO et de H₂O via une décarbonylation (Eq.2). Ainsi, le développement de catalyseurs est essentiel pour une utilisation de AF à grande échelle.^[41,42] Actuellement, l'AF de par sa faible toxicité, est considéré comme l'un des composés les plus sûrs pour le stockage de H₂ car c'est un liquide facile à stocker et transporter dont la capacité de stockage de H₂ est 580 fois supérieure à celle de H₂ gazeux, à volume équivalent.^[43,44]



Comme évoqué précédemment, les produits issus de la RRCO₂, peuvent être obtenus par diverses méthodes telles que, la photoconversion, la bioconversion, la conversion thermique et l'électroconversion.^[40,44] Dans la suite de notre discussion, nous allons focaliser notre attention sur le processus d'électroréduction du CO₂ (ERCO₂).

I.2. L'électrocatalyse de la réaction de réduction du CO₂

Étant donné que le CO₂ est chimiquement inerte, avec une énergie de liaison C=O de 750 kJ mol⁻¹, la réaction de réduction demande une énergie considérable pour rompre les doubles liaisons.^[35] Effectivement, la réduction à 1 électron du CO₂, par sphère externe, forme le radical anion CO₂^{•-} et requiert un potentiel de -1.90 V vs. SHE (*standard hydrogen electrode*) dans un milieu aqueux et de - 1.97 V vs. SHE dans le N,N-diméthylformamide (DMF). Dans le

cas où une électrode inerte vis-à-vis de la RRCO_2 (mercure ou plomb) est employée, le radical anion $\text{CO}_2^{\bullet-}$ évolue soit en oxalate via une dimérisation, soit en CO ou AF en présence d'une source de proton dans le DMF.^[45] Cependant, dans certaines conditions expérimentales, la réduction du CO_2 peut emprunter différentes voies réactionnelles impliquant le transfert de 2, 4, 6, 8, 12... électrons conduisant à divers produits parmi lesquels on compte : CO, AF (HCOOH), formaldéhyde (HCHO), méthane (CH_4), éthylène (C_2H_4) et bien d'autres (Tableau 1).^[35,44,46-48]

Tableau 1 : Réactions et produits issus de la réduction du CO_2 et de H^+ .
Potentiel standard (E^0 en V vs. SHE à pH 7).^[49]

| | | | |
|---|-------------------|---|--------------------------|
| $\text{CO}_2 + \text{e}^-$ | \longrightarrow | $\text{CO}_2^{\bullet-}$ | $E^0 = - 1.90 \text{ V}$ |
| $\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ | \longrightarrow | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | $E^0 = - 0.52 \text{ V}$ |
| $\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ | \longrightarrow | HCOOH | $E^0 = - 0.61 \text{ V}$ |
| $\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$ | \longrightarrow | $\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ | $E^0 = - 0.48 \text{ V}$ |
| $\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$ | \longrightarrow | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ | $E^0 = - 0.38 \text{ V}$ |
| $\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$ | \longrightarrow | $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | $E^0 = - 0.24 \text{ V}$ |
| <hr/> | | | |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | \longrightarrow | H_2 | $E^0 = - 0.49 \text{ V}$ |

Les protons possèdent un potentiel de réduction proche (- 0.49 V vs. SHE à pH = 7) de ceux des produits de la RRCO_2 , de ce fait la réaction de réduction des protons (*Hydrogen Evolution Reaction* = HER) est une réaction concurrente de la RRCO_2 . Par conséquent, l'utilisation de catalyseurs s'avère indispensable, d'une part pour abaisser le potentiel requis pour la réaction (apport énergétique), et d'autre part, pour orienter la réduction du CO_2 vers un produit en particulier.^[35]

La Figure 5 illustre les deux types d'action des catalyseurs lors de l'ERCO₂ ; (a) homogène (b) et (c) hétérogène. En catalyse homogène, le substrat (CO_2) et le catalyseur moléculaire (complexe organométallique) sont solubilisés dans la solution électrolytique et la réaction a lieu à l'interface de l'électrode, plus précisément dans la couche de diffusion-réaction. Le catalyseur permet les transferts d'électrons de l'électrode au substrat. Après la réduction du catalyseur (Cat_{red}), il y a transfert d'électron vers le CO_2 , qui est lui-même réduit pour générer le produit visé. En retour, le catalyseur est oxydé (Cat_{ox}) pour revenir à son état initial.^[45] La plupart des catalyseurs homogènes pour l'ERCO₂ sont des complexes organométalliques de divers métaux (Ir, Re, Rh, Ru, Os, Mn, Co, Ni, Fe, Cu...).^[50-53] Quelques publications répertorient

des catalyseurs organiques, mais nous ne les développerons pas ici.^[48,54–57] Si la conception du catalyseur organométallique est optimisée, la RRCO₂ est sélective ce qui est le principal avantage de cette approche. Cependant, la diffusion du substrat dans la couche de diffusion peut limiter la catalyse. Les propriétés intrinsèques du catalyseur, telles qu'une cinétique lente de transfert d'électrons ou une étape lente dans le mécanisme, affectent également la catalyse. Il faut souligner qu'à grande échelle, la récupération du catalyseur soluble est l'un des inconvénients majeurs, car les distillations, précipitations/filtrations ou cristallisations exigent beaucoup d'énergie pour isoler le catalyseur de l'électrolyte et des produits de réductions du CO₂ liquides.

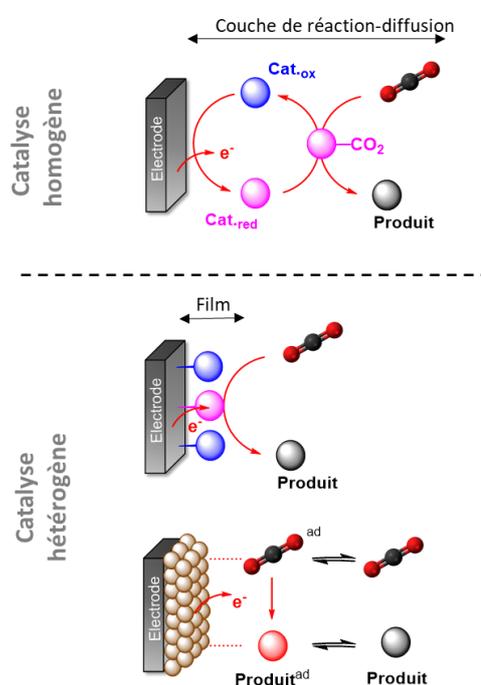


Figure 5 : Représentation schématique des trois types de mécanismes de la RRCO₂ : (a) catalyse homogène (b) catalyse immobilisée et (c) catalyse avec une surface nanostructurée composée de métaux ou d'oxydes métalliques. (b) et (c) sont deux types de catalyse hétérogène.

Pour pallier les problèmes cités et dans l'optique de concevoir des électrolyseurs de la RRCO₂ pour travailler à plus grande échelle, de nombreux travaux ont été dirigés vers l'immobilisation de catalyseurs ayant prouvé leur efficacité et sélectivité, à la surface d'électrodes (Figure 5.b)^[58–61] ainsi, le catalyseur peut être aisément recyclé. Le deuxième avantage réside dans le fait que l'immobilisation permet (a) d'utiliser des complexes dans des électrolytes aqueux, même s'ils sont insolubles en solution aqueuse et (b) de diminuer les

quantités de complexe. D'un point de vue mécanistique, le catalyseur joue toujours le rôle de relais d'électron de l'électrode au substrat, mais dans ce cas le transfert a lieu dans le film et non pas dans la couche de diffusion-réaction (Figure 5.b), on parle de catalyse hétérogène.^[45]

La deuxième classe de catalyseur hétérogène peut être un dépôt, (bi)métallique, ou d'oxydes métalliques, nanostructuré à la surface d'une électrode. Ce type de dispositif présente l'avantage de fournir une grande surface active et permet de générer d'importants courants catalytiques. En contrôlant la morphologie, la taille et la composition des nano catalyseurs, la sélectivité et la réactivité peut varier.^[58] Par exemple, des catalyseurs métalliques à base de bismuth ^[62,63], d'étain, d'indium et de cuivre ^[44,64,65] ont montré leur efficacité pour la RRCO₂ en AF avec une bonne sélectivité et des courants compris entre 10 et 200 mA cm⁻².^[44] Quant aux cathodes à base de cuivre, elles ont la capacité de réduction du CO₂ en hydrocarbures (méthane, éthylène, éthane) mais à ce jour, les rendements restent faibles.^[66,67] Lorsque ce type de catalyseur est utilisé, le substrat est tout d'abord adsorbé à la surface de l'électrode, comme représenté sur la Figure 5.c. Ensuite, selon la nature du catalyseur, du pH et du type d'électrolyte utilisé, le CO₂ adsorbé est réduit successivement par le biais de transformations en cascade à la surface de l'électrode.^[68]

La performance des catalyseurs homogènes et hétérogènes est évaluée selon plusieurs critères. Le premier à considérer est le rendement faradique (Rf), qui est le rapport entre la quantité expérimentalement obtenue et la quantité théorique, en moles, du produit de réduction visé (Eq. 3 et 4), il permet d'évaluer la sélectivité à l'égard de la réaction ciblée.^[45,69]

Eq. 3 Loi de Faraday : $Q = n_{théorique} \times n_e \times F$

Eq. 4 $Rf (\%) = \frac{n_{expérimental}}{n_{théorique}} \times 100$

Q = charge (C)

n = nombre de moles (mol)

n_e = nombre d'électrons impliqués dans la demi-réaction d'oxydoréduction

F = 96500 (C mol⁻¹), constante de Faraday

Le deuxième critère est la surtension (η), plus communément désignée par le terme «*overpotential*» en anglais. Il correspond à la différence entre le potentiel standard de la réaction ciblée (E_x^0) et le potentiel pour lequel la réaction fonctionne en présence du catalyseur dans des conditions spécifiques (E_{app} , potentiel appliqué), donc $\eta = E_x^0 - E_{app}$. Il fait référence au gain énergétique en effectuant la réaction à l'aide d'un catalyseur.^[70] Notons que pour des

catalyseurs fonctionnant de façon réversible, la surtension peut-être définie par rapport au potentiel d'équilibre.

Lorsqu'on discute d'un catalyseur moléculaire, en solution ou immobilisé à la surface d'une électrode, le « *turnover number* » (TON) et le « *turnover frequency* » (TOF) peuvent être utilisés pour qualifier la durabilité et l'efficacité du catalyseur à condition de connaître le nombre de mole de catalyseur participant à l'activation ER CO_2 . Le TON correspond au rapport de la quantité totale de produit formé par rapport à la quantité de catalyseur, le TON est normalement évalué en fin de vie du catalyseur et caractérise donc sa durabilité. Quant au TOF, exprimé en s^{-1} , il est calculé en divisant le TON par la durée de la réaction. En d'autres termes, il indique le nombre de fois où un catalyseur actif convertit le substrat en produit pendant une période donnée.

II. Les catalyseurs moléculaires homogènes pour l'ER CO_2

Dans le domaine de la catalyse moléculaire de la réduction du CO_2 , les premiers travaux ont été décrits par Meshitsuka et Eisenberg en 1974. La première publication réfère des courbes de voltammétrie cyclique (VC) montrant l'électro-activation du CO_2 en utilisant des phthalocyanines de cobalt et de nickel, préalablement immobilisées sur une électrode de travail en graphite.^[71] Cette première publication n'indique ni les produits de réduction, ni les courants, ni les TON, néanmoins elle a ouvert des voies vers le développement de catalyseurs moléculaires pour l'ER CO_2 . Entre les années 1970 et 1980, divers catalyseurs moléculaires dont des complexes métalliques de macrocycles tétraaza (Ni, Co)^[72,73], de phthalocyanines et porphyrines (Co, Fe)^[71,74,75], de phosphines (Rh)^[76] et de bipyridines (Re, Ru)^[77,78], ont été étudiés. Ces dernières années et encore actuellement, ce type de catalyseurs n'a cessé d'être revisité afin d'améliorer leur stabilité, performance et sélectivité pour la réduction du CO_2 . Les paramètres étudiés sont principalement le métal et la structure du ligand incluant la modification des propriétés stériques et électroniques de celui-ci.

Les 3 grandes familles historiques de catalyseurs sont classées selon le type de ligands utilisés ; Les polypyridyles, les macrocycles (porphyrines et phthalocyanines) et les phosphines (Figure 6).^[45,52]

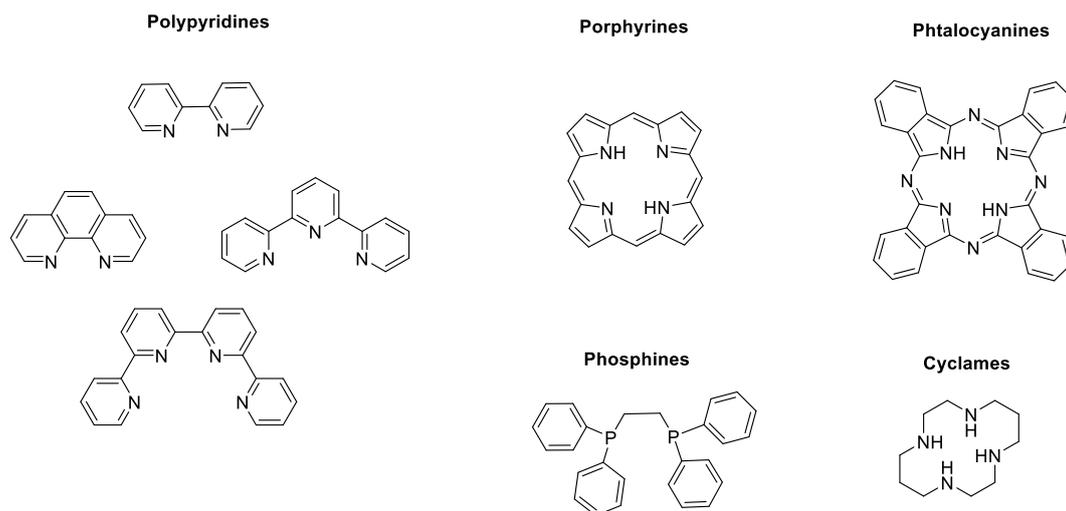


Figure 6 : Les différents ligands pour concevoir un catalyseur moléculaire.

Nous allons dans cet état de l'art, développer uniquement les catalyseurs qui ont été utilisés dans le cadre de cette thèse, c'est-à-dire, les complexes de Re et Ru bipyridine carbonyle et les complexes de porphyrine de fer. Dans un deuxième temps, les techniques d'immobilisation de ces 3 types de catalyseur seront décrites.

II.1. Complexes de rhénium bpy tris-carbonyle

L'activité du complexe $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (avec bpy = 2,2'-bipyridine ; **Re-bpy**) pour l'ERCO₂, a été décrite pour la première fois par Lehn et coll. en 1984. Ce catalyseur converti sélectivement le CO₂ en CO avec un Rf de 98 % dans 9 : 1 DMF/H₂O à un potentiel de -1.49 vs. SCE. Cependant, le TOF est relativement faible (21.4 h⁻¹). Meyer et al. ont réalisé des études détaillées par VC afin de proposer un mécanisme. Ils ont découvert à partir de leurs études que la première réduction, localisée sur la bpy, était couplée à la formation d'un dimère Re-Re, suite à un transfert de charge rapide du ligand vers le métal impliquant la décoordination lente du ligand Cl⁻. Un second électron additionnel est nécessaire pour rompre la liaison métal-métal et générer l'espèce di-réduite, active pour la RRCO₂.^[79] Les espèces ont toutes été identifiées par spectroélectrochimie (SEC) infrarouge (IR) et UV-Visible (UV-Vis)^[80,81] puis par diffraction de rayon X (XRD) en les synthétisant indépendamment.^[82]

En substituant la bpy en position 4,4' par des groupements di-ter-butyl dans le complexe $[\text{Re}(4,4'\text{bpy-tBu})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**Re-4,4'bpytBu**), les propriétés électrocatalytiques ont été

améliorées. Les études détaillées par VC couplée à la spectroscopie IR (SEC) de Kubiak et al. ont révélées que l'ajout de groupements encombrés stériquement sur la bpy empêchait la formation du dimère, lors de première réduction exhaustive à 1 électron (e^-) (Figure 7).^[83] Toutefois, la décoordination du ligand axial a lieu après l'ajout du premier e^- , puisque les spectres IR (rouge et vert Figure 7.A) montrent l'évolution de $[\text{Re}^{\text{I}}(4,4'\text{tBubpy}^*)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ en $[\text{Re}^0(4,4'\text{bpytBu})(\text{CO})_3]$. À noter que lorsque le ligand est substitué par deux méthyles, 4,4'-diméthyle-2,2'-bipyridine (4,4'bpyMe), la première réduction est un équilibre entre les deux monomères $[\text{Re}^{\text{I}}(4,4'\text{bpyMe}^*)(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Re}^0(4,4'\text{bpyMe})(\text{CO})_3]$ et le dimère $[\text{Re}^0(4,4'\text{bpyMe})(\text{CO})_3]_2$.

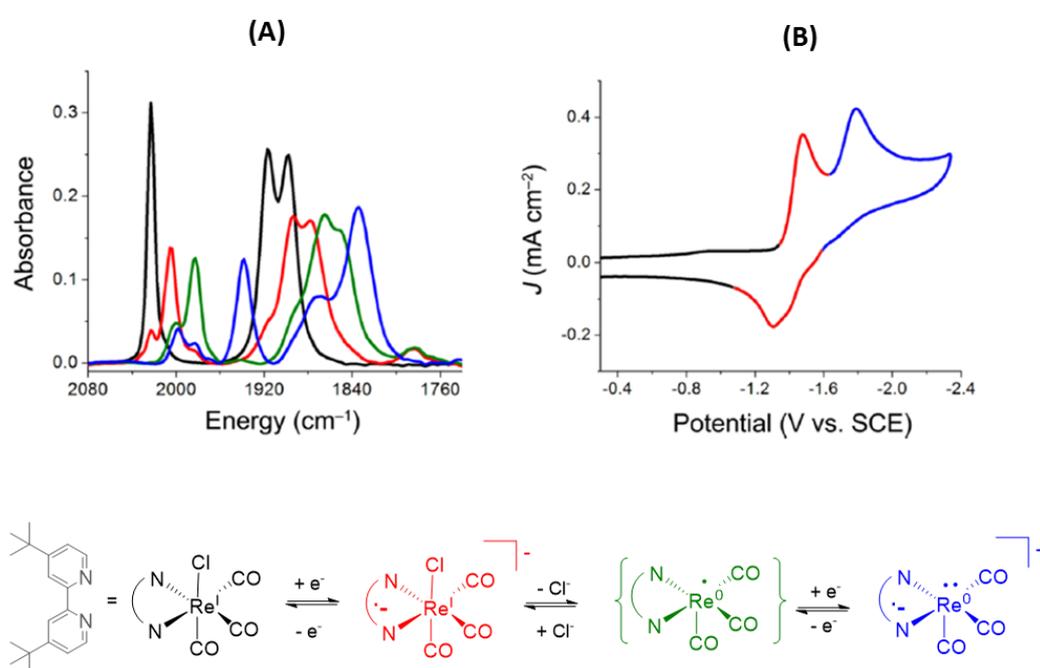


Figure 7 : (A) SEC-IR de **Re-4,4'bpy-tBu** sous N₂ dans CH₃CN + 0.1 M Bu₄NPF₆ ; Cellule de SEC-IR : électrode de travail (ET) = platine (Pt) ; contre électrode (CE) = Pt ; pseudo référence (ref) = Ag ; (B) courbe de VC sous N₂ dans CH₃CN + 0.1 M Bu₄NPF₆ (ET = GC) ; CE = fil de Pt ; ref = Ag/AgCl avec un ajout de Fc comme référence interne). Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society.^[84]

Les différentes études menées, incluant les calculs DFT,^[85] ainsi que les analyses par spectrométrie d'absorption des rayons X^[86] et Raman,^[87] sur l'état di-réduit des complexes (**Re-bpy** ; **Re-4,4'bpytBu**) concordent. Elles mettent en évidence que la localisation de la densité électronique est à la fois sur l'orbital π^* du ligand et dans l'orbital d_z^2 du Re. Ainsi, la configuration électronique de l'espèce di-réduite permet une activation du CO₂ via des

interactions de type σ et π qui favorisent la formation de l'espèce $\{\text{Re-COOH}\}$, étape clé de la RRCO_2 , et défavorise l'HER.^[86,88]

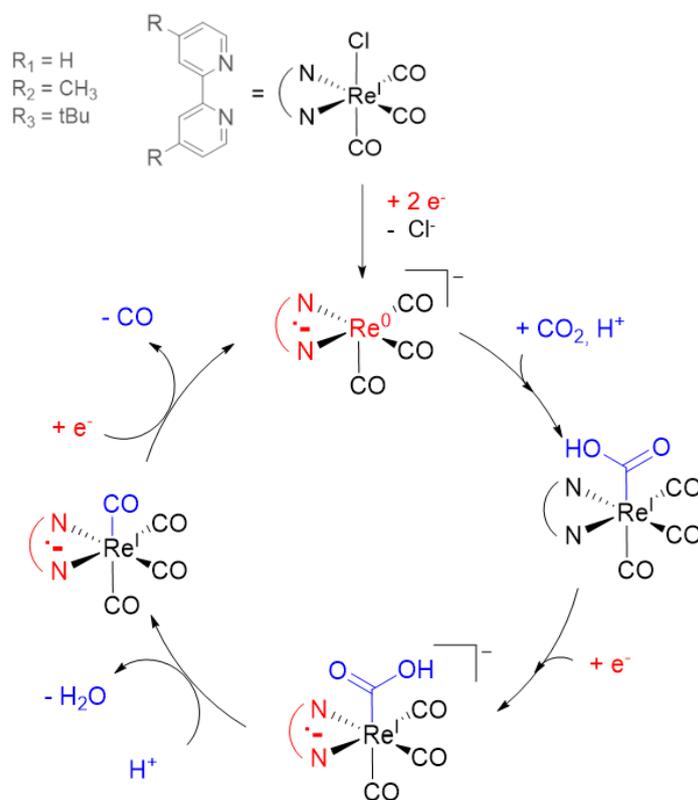


Figure 8 : Mécanisme proposé par Kubiak et al. pour l'ERCO₂ avec les catalyseurs **Re-bpy**, **Re-4,4'bpyMe** et **Re-4,4'bpytBu** (cycle catalytique adapté).^[84,89]

La Figure 8 illustre le mécanisme de l'activation de la RRCO_2 par les catalyseurs, **Re-bpy**, **Re-4,4'bpyMe** ou **Re-4,4'bpytBu**. Quel que soit le substituant en 4,4' de la bpy, les espèces impliquées dans le mécanisme s'avèrent identiques.^[89] Les espèces intermédiaires $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{COOH})]$ et $[\text{Re}(4,4'\text{bpytBu})(\text{CO})_3(\text{COOH})]$ ont été mises en évidence par spectroscopie IR « stop flow », ^[90] les composés $[\text{Re}^I(\text{bpy})(\text{CO})_4]^+$ et $[\text{Re}^I(4,4'\text{bpytBu})(\text{CO})_4]^+$ ont été synthétisés et caractérisés,^[90] et le mécanisme a été confirmé par calcul DFT.^[91] Ces trois catalyseurs à base de Re réduisent sélectivement le CO_2 en CO avec de très bons Rf de $\approx 99\%$.^[83] Étant donné que la présence d'une source de protons est essentielle à la réaction catalytique de la RRCO_2 , Kubiak et al. ^[92] ont exploré des acides de Brønsted autres que H_2O , tels que l'acide acétique (AcOH), le phénol (PhOH) et le 2,2,2-trifluoroéthanol (TFE). En présence des différents acides, le courant catalytique du complexe **Re-4,4'bpytBu** sous CO_2 , a été déplacé d'environ 200 mV vers les potentiels moins négatifs. La conversion du CO_2 en CO

est quasi quantitative lorsque TFE ($pK_a = 29.1$ dans CH_3CN) et $PhOH$ ($pK_a = 35$ dans CH_3CN) ont été ajoutés. L'espèce intermédiaire $Re-COOH$ du cycle catalytique est stabilisée via la présence d'acide de Brønsted. Cependant lorsqu'un acide fort est utilisé tel que $AcOH$ ($pK_a = 23.5$ dans CH_3CN) le R_f diminue à 35 % et il y a production de H_2 ($R_f = 35\%$).^[92] Des études ont également été menées en substituant le ligand axial Cl^- de **Re-4,4'bpytBu** soit par un ligand pyridine (py), bromo, ou bien encore par CH_3CN . Bien que les potentiels des systèmes redox du complexe sont déplacés, l'activité catalytique et le η restent identiques quel que soit la labilité du ligand.^[92]

L'impact des groupements électroattracteur (EWG) ou électrodonneur (EDG) en position 4,4' de la bpy ont fait l'œuvre de plusieurs études, notamment par Kubiak et al. en 2010^[83] et 2018^[92] ainsi que plus récemment par Boraghi et al. (2021)^[93]. Les complexes étudiés sont représentés dans la Figure 9. De façon générale, ajouter un EWG sur la bpy en positions 4,4' déplace les potentiels redox du complexe vers des potentiels moins négatifs, mais l'activation de $RRCO_2$ est observée sur la troisième vague de réduction, donc le η augmente par rapport au complexe de référence **Re-bpy**. Il convient de noter que les deux complexes, **Re-4,4'bpyCF₃**, **Re-4,4'bpyCN** avec des EWD et à l'opposé, **Re-4,4'bpyOMe**, avec des EDG, sont tous les trois instables. Il a été suggéré que cette instabilité découle probablement d'une trop grande densité électronique localisée sur la bpy. Par ailleurs, l'absence de courant catalytique à la deuxième réduction de **Re-4,4'bpyCN** concorde avec les calculs DFT qui ont permis de calculer les énergies de liaison du CO_2 au complexe.^[92]

En ce qui concerne l'effet de la position de substitution des groupes méthyle sur la bpy, des analyses par VC ont révélé que la substitution en position 5,5' (**Re-5,5'bpyMe**) augmente l'activité catalytique par rapport à **Re-bpy**. À l'opposé, l'encombrement stérique dans la bpy substitué en position 3,3' réduit l'activité catalytique. Il a été supposé que l'encombrement stérique du catalyseur **Re-3,3'bpyMe** est la cause de la diminution de la réponse du courant catalytique, ce qui empêche un transfert de charge optimal dans le cycle catalytique.^[94]

Dans le livre édité en 2021 par Robert, Costentin et Daabjerg^[95] et dans la revue de Franke et al.^[50] il est résumé d'autres études réalisées dans la littérature avec des complexes dérivé **Re-bpy**.

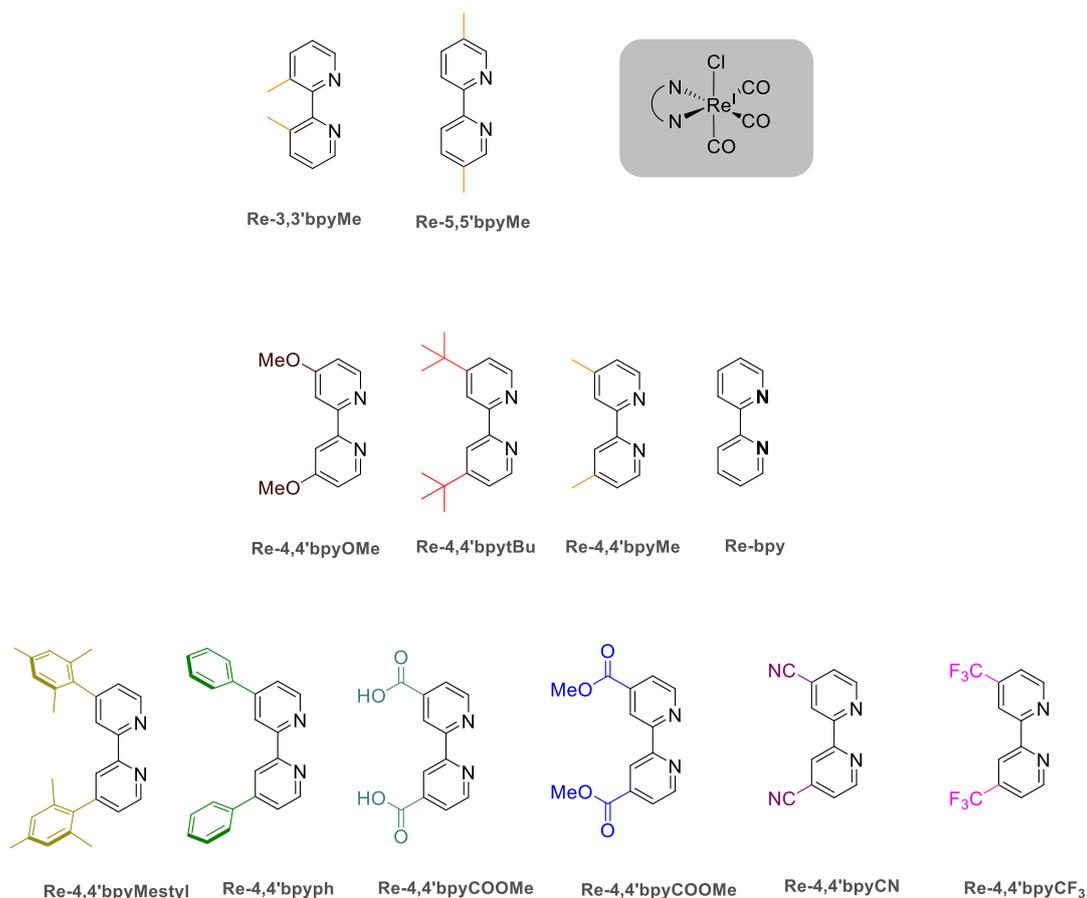
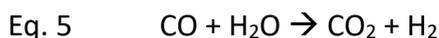


Figure 9 : Ligands des complexes $[Re(Rbpy)(CO)_3Cl]$, avec R substituants EDG et EWG, décrits dans la littérature par Kubiak et al. [83,92,94] et Boraghi et al. [93]

II.2. Complexes de ruthénium bpy bis-carbonyle

Les complexes de type, bis bpy, carbonyle de ruthénium, $[Ru(bpy)_2(CO)X]^{n+}$ ($X = Cl, CO$ et $n = + 1$ ou $+ 2$, respectivement), ont été largement décrits dans la littérature, dans les années 80, pour la catalyse homogène de la réaction d'oxydation du CO en milieu aqueux pour la production d' H_2 et de CO_2 : la réaction du gaz à l'eau ou « *Water Gas Shift* » (WGS) en anglais (Eq.5). [96,97]



C'est en 1987 que l'équipe de Tanaka et al. [78] s'est intéressée pour la première fois aux propriétés électrochimiques de ces complexes pour l'ERCO₂. Que ce soit $[Ru(bpy)_2(CO)_2]^{2+}$ ou $[Ru(bpy)_2(CO)Cl]^+$, ils sont tous les deux des catalyseurs pour l'ERCO₂ en milieu hydro-organique (DMF/H₂O). Les premières électrocatalyses à un potentiel imposé (appliqué) de

-1.50 V vs. SCE ont montré une sélectivité dépendante du pH. En effet, CO est le produit majoritaire à pH 6 tandis qu'à pH 9.5, HCOOH et CO ont été détectés. À noter que dans les deux cas, il y avait production de H₂ issu de l'HER.^[78,98] Après plusieurs études détaillées en faisant varier le pH, ajout d'H₂O, solvants et source de protons, le mécanisme pour la réduction du CO₂ avec [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ a été proposé (Figure 10).

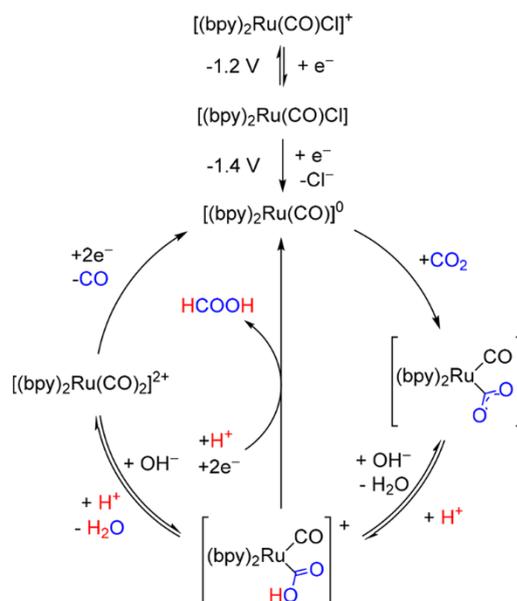
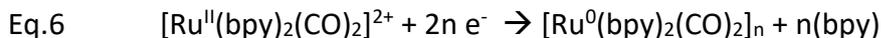


Figure 10 : Mécanisme réactionnel pour l'ERCO₂ par [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺. Reproduit avec permission, copyright 2023, American Chemical Society.^[50]

Ce catalyseur montre un intérêt particulier puisqu'il est sélectif pour transformer CO₂ en AF avec un Rf de 84 % (CH₃CN avec Me₂NH/HCl à $E_{app} = -1.3$ V vs. SCE), ce qui n'avait jamais été décrit dans la littérature.^[99,100] Il a été proposé que l'espèce active était l'espèce di-réduite, [Ru⁰(bpy)₂(CO)], laissant ainsi un site vacant pour la coordination du CO₂ au complexe et du CO ou un mélange de CO et HCOO⁻ est libéré selon le pKa de la solution.

Hors, en 1994 il a été démontré par Chardon-Noblat et al., que l'espèce active dans CH₃CN/H₂O n'était pas le [Ru⁰(bpy)₂(CO)₂], mais un polymère électro-actif [Ru(bpy)(CO)₂]_n.^[101] Les résultats s'appuient sur des études détaillées de SEC. D'une part, après réduction exhaustive à 2 e⁻ de [Ru^{II}(bpy)₂(CO)₂]²⁺, un film bleu adhère à la surface de l'électrode et sa caractérisation via différentes techniques confirme sa nature. D'autre part, après cette

réduction exhaustive, il a été observé en solution uniquement la réponse électrochimique du ligand libre à - 2.50 V vs. Ag/Ag⁺, ce qui est en accord avec la réduction, selon l'Eq.6.



La réduction est centrée sur le centre métallique, ce qui entraîne la formation de liaisons Ru⁰-Ru⁰ suite à la décoordination des deux ligands labiles, conduisant ainsi à la formation du polymère (Figure 11). Ce polymère peut être préparé à partir de différents complexes précurseurs monomères tels que [Ru^{II}(bpy)(CO)₂Cl₂], [Ru^{II}(bpy)(CO)₂(CH₃CN)₂]²⁺ ou dimère tel que, [Ru^I(bpy)(CO)₂(CH₃CN)]₂²⁺, dans lesquels les ligands labiles sont Cl⁻ et CH₃CN. De plus, aucun impact de la stéréochimie des complexes (cis et trans) sur la formation du film n'a été observé.^[102–105] Ce film organométallique à liaisons métal-métal est un catalyseur hétérogène de la RRCO₂, ses propriétés seront détaillées plus loin dans la discussion.

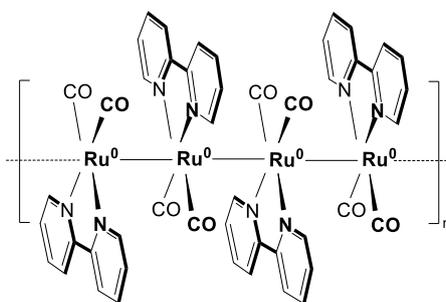


Figure 11 : Structure du polymère organométallique [Ru(bpy)(CO)₂]_n.

Plus tard, il a été démontré que le complexe [Ru^I(bpy-mes)(CO)₂Cl₂] dans lequel la bpy est substituée en position 6,6' par des groupes encombrés stériquement (6,6'-dimésityle-2,2'-bipyridine = 6,6'bpyMes) permettait d'inhiber la réaction de polymérisation.^[106] Ainsi le complexe après réduction est un catalyseur homogène actif pour la RRCO₂ en CO avec un Rf de 95 % et un TOF de 1300 s⁻¹, à -1.82 vs. SCE en présence de phénol. Il est important de noter que la sélectivité dépend du potentiel, car à potentiel moins négatif (-1.32 vs. SCE) le Rf diminue à 63 % en CO et de l'AF est détecté par RMN. Les études mécanistiques réalisées par électrochimie et spectroélectrochimie ainsi que par la synthèse directe d'intermédiaires ont permis d'établir un cycle catalytique pour l'ERCO₂, il est illustré par la Figure 12. Ce mécanisme implique une insertion de la molécule de CO₂ dans la liaison d'un complexe intermédiaire métal-hydrure. Ensuite, en fonction du potentiel appliqué, deux voies différentes peuvent être empruntées pour régénérer le complexe initial. D'une part, HCOO⁻ peut se décoordiner

du centre métallique ($E_{app} = -1.7$ V vs. $Fc^{+/0}$; chemin violet) ou d'autre part, une troisième réduction à un électron entraîne une réaction de déshydratation qui favorise la production de CO ($R_f = 95$ % ; $E_{app} = -2.2$ V vs. $Fc^{+/0}$, chemin orange).

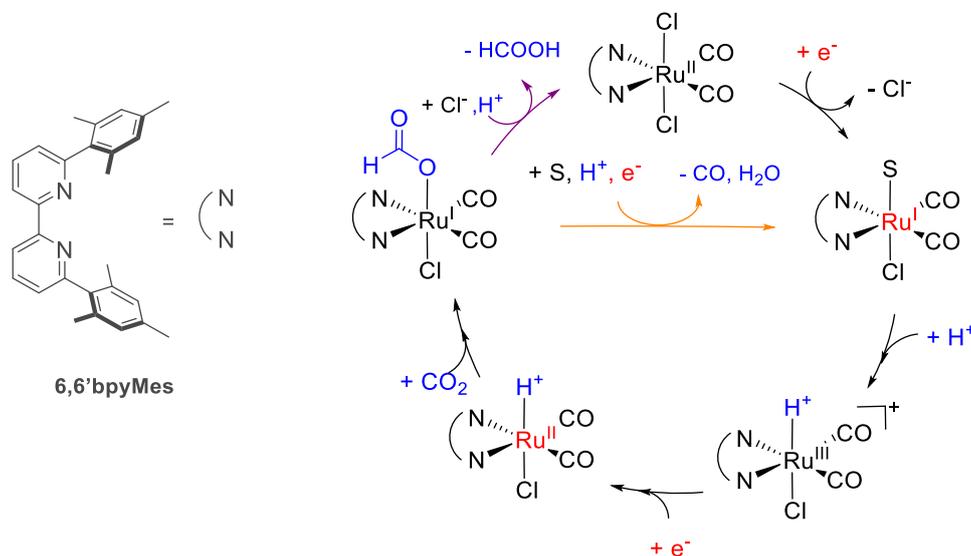


Figure 12 : Mécanisme proposé pour l'ERCO₂ en AF (violet) ou en CO (orange) avec $[Ru^I(bpy-mes)(CO)_2Cl_2]$ comme précurseur de catalyseur. Cycle catalytique adapté de Machand et al.^[106]

Une étude récente évalue l'influence des groupements amine dans la deuxième sphère de coordination de complexes carbonyle à base de Mn, Ru et Re (Figure 13).^[107,108] Ces études ont montré une remarquable augmentation de l'activité du catalyseur. Le catalyseur en présence de 2 M de TFE devient sélectif de la RRCO₂ en AF plutôt qu'en CO à $E_{app} = -2.02$ V vs. $Fc^{+/0}$ ($R_{fAF} = 71$, $R_{fCO} = 4.8$, $R_{fH_2} = 6.4$ %, $TOF^{max} = 5000$ s⁻¹ et à $E_{app} = -1.77$ V vs. $Fc^{+/0}$, $R_{fAF} = 90$, $R_{fCO} = 6.9$, $R_{fH_2} = 7.3$ %, avec un $TOF^{max} = 180$ s⁻¹).^[108] Cependant, avec $[Ru(bpy-dEAbpy)(CO)_2Cl_2]$ et $[Re(bpy-dEAbpy)(CO)_3Cl]$, le principal produit de réduction du CO₂ reste le CO avec une production d'AF pour les deux complexes ($R_{fAF} = 11.8 \pm 3.5$ % et 8.7 ± 0.1 % ; à -2.07 V et -2.37 V vs. $Fc^{+/0}$, respectivement). Cette recherche souligne la pertinence de la combinaison entre les ligands et les métaux.

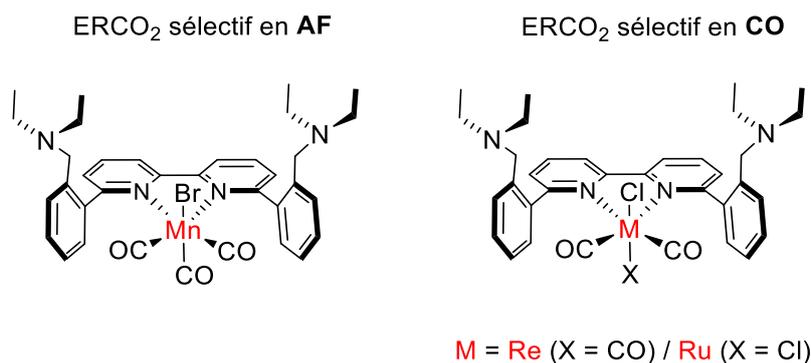


Figure 13 : $[\text{Mn}(\text{bpy-dEAbpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$,^[108] $[\text{Ru}(\text{bpy-dEAbpy})(\text{CO})_2\text{ClX}]$ ^[107] possédant des amines tertiaires dans leur deuxième sphère de coordination.

II.3. Complexes de porphyrine de Fer

Depuis les travaux pionniers de Savéant et de ses collaborateurs dès les années 80, les catalyseurs à base de porphyrine de fer font partie des plus étudiés. Cette histoire a commencé avec une série d'études détaillées de la tétraphénylène porphyrine de fer(III) (**FeTPP**).^[109,110] Dans le DMF + 0.1 M perchlorate de tétraéthylammonium (Et_4NClO_4). Sous Ar, la courbe de VC du complexe **FeTPP** présente 3 réductions mono-électroniques réversibles séquentielles, et lorsque la solution est saturée en CO_2 , un courant catalytique est initié à partir de la troisième réduction (-1.6 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$). L'électrocatalyse réalisée à -1.8 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ confirme la sélectivité de la RRCO_2 en CO, néanmoins dans un solvant aprotique une rapide dégradation du catalyseur est observée, probablement causée par la carboxylation et l'hydrogénation du ligand TPP.^[111]

La stabilité du système catalytique présente une nette amélioration suite à l'ajout d'un acide de Lewis (LA) mono ou divalent. Divers cations ont été ajoutés et les courbes de VC correspondantes ont été étudiées. Les résultats indiquent que l'activité catalytique suit la séquence suivante : $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$. En prenant l'exemple de Mg^{2+} , les Rf en CO et en AF sont respectivement de 60 % et 30 %. Bien que la présence de l'acide de Lewis soit bénéfique à la catalyse, la production de carbonates en parallèle entraîne la formation et la précipitation de MgCO_3 qui passive l'électrode.^[109,111] Grâce à une étude détaillée par VC, Savéant et al. ont proposé un mécanisme (Figure 14, chemin orange). Suite à la réduction à trois électrons de **Fe(III)TPP⁺**, le CO_2 subit une attaque nucléophile par **Fe(0)TPP²⁻** et génère un adduit carboxylate intermédiaire. L'interaction ionique entre le groupe carboxylate et le

Mg²⁺ stabilise l'adduit **[Fe(II)-CO₂]²⁻** et entraîne un affaiblissement des liaisons C-O et facilite la formation de l'espèce **[Fe(II)-CO]** qui, après réduction par **Fe(0)TPP²⁻** est décarbonylé et ferme le cycle catalytique.^[112]

De façon similaire, Savéant et al. ont montré que l'ajout d'un acide de Brønsted (HA) améliore la durée de vie du catalyseur **FeTPP**.^[113,114] Étonnamment, la distribution des produits de réduction dépend de la force de l'acide. L'ajout d'un acide fort, tel que le TFE donne exclusivement du CO avec un Rf supérieur à 96 %. En revanche, l'utilisation d'un acide plus faible, tel que le 1-propanol, conduit à un mélange de CO et AF avec des Rf respectifs de 60 et 35 %. Le chemin violet, du cycle catalytique de la Figure 14 illustre le mécanisme proposé.^[109] L'utilisation d'un acide de Brønsted permet d'activer la réaction de façon similaire aux acides de Lewis, mais elle offre l'avantage de libérer une molécule de H₂O et non un sel de carbonate qui précipite (Figure 14, chemin orange). Toutefois, lorsque la concentration utilisée en TFE est trop importante, les produits formés à la surface de l'électrode, à savoir le CO, sont adsorbés et inhibent la catalyse.^[109,112,113]

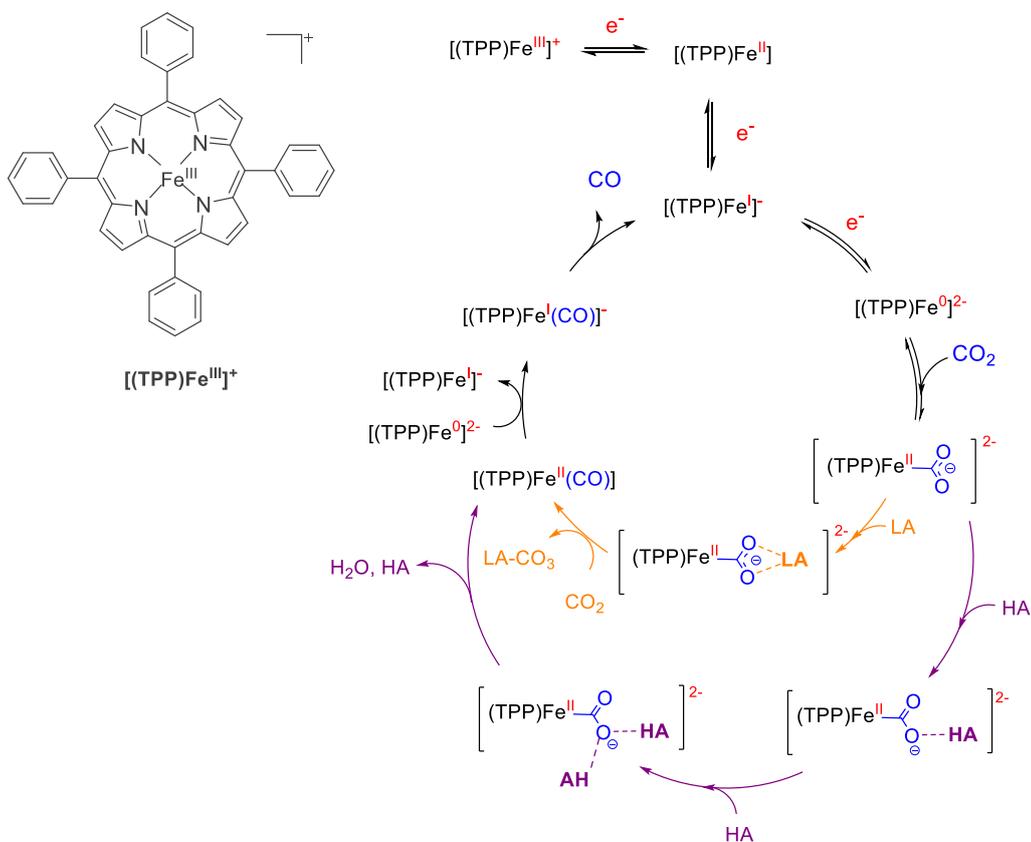


Figure 14 : Mécanisme proposé pour l'ERCO₂ du CO₂ en CO avec FeTPP comme catalyseur en présence d'acide de Lewis (chemin orange) ou d'un acide faible (chemin violet).^[112,113]

Il est important de noter qu'en 2017, les études expérimentales et théoriques combinées de Römelt et al. soulignent que l'intermédiaire $[\text{Fe(II)TPP}]^{2-}$ contient un ligand redox actif, c'est-à-dire que la densité électronique est localisée sur l'orbitale π^* du macrocycle et non sur le métal.^[115] Toutefois, la réactivité de CO_2 se fait sur le fer, ce qui implique une réorganisation de la densité électronique vers le fer à l'approche du substrat CO_2 et indique que la notion de ligand redox actif est d'une utilité douteuse pour l'étude de la réactivité.

Dernièrement, il a été décrit que la catalyse de la RRCO_2 avec FeTPP peut être dirigée vers la production d'AF avec une bonne sélectivité d'environ 70 % en ajoutant une amine tertiaire en solution (quinuclidine ou triéthylamine) et en présence d'un donneur de protons faible.^[116]

Les études sur la catalyse homogène de la RRCO_2 en utilisant le complexe **FeTPP**, ont connu de significantes améliorations, notamment en termes de performances catalytiques. Divers substituants ont été introduits sur différentes positions du macrocycle (Figure 15). À noter que cette liste n'est pas exhaustive, les revues de Robert et al.^[51] (2020), de Zhong et al.^[117] (2023) reportent les récentes avancées faites sur les catalyseurs à base de métalloporphyrine.

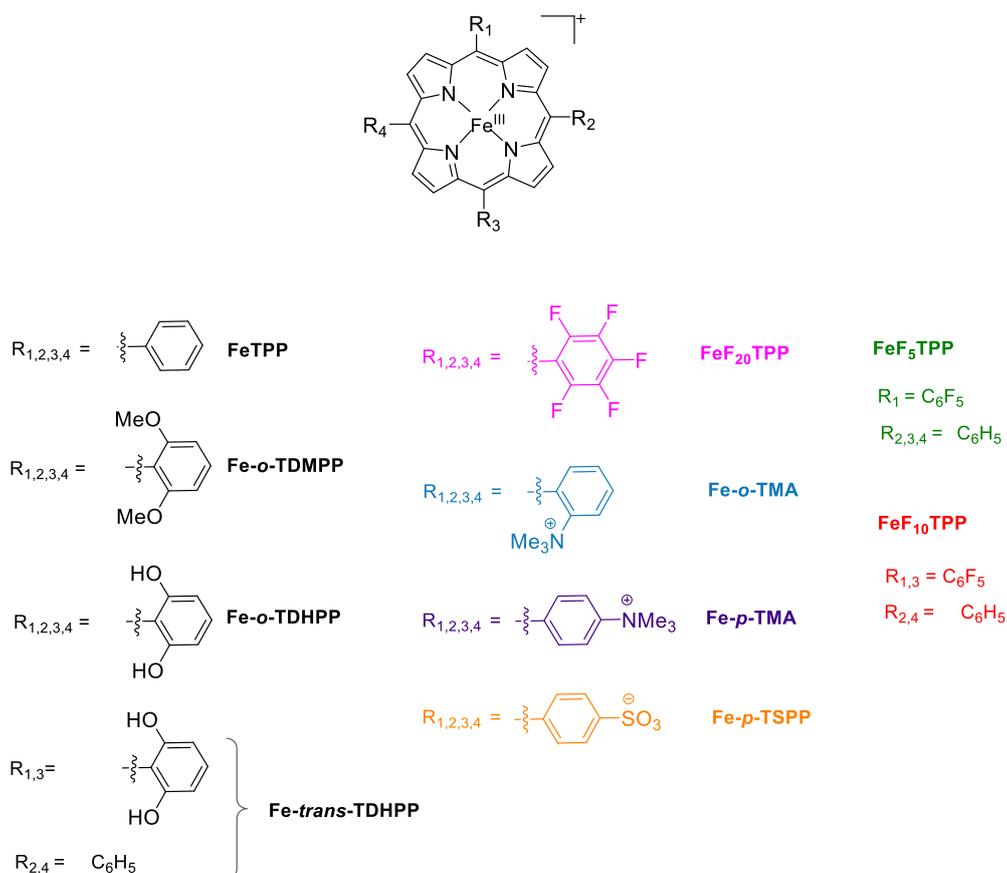


Figure 15 : Substituants ajoutés sur le catalyseur Fe-porphyrine décrits dans la littérature.

Il a été démontré que l'ajout des fonctions OH en position ortho du groupement phényle (**Fe-o-TDHPP**, Figure 15) améliore considérablement la cinétique de la catalyse dans le DMF avec 2 M de H₂O. A $E_{app} = -1.16$ V vs. NHE, le R_f en CO est égal à 96 % et le TOF = $10^{3.8}$ s⁻¹ (le TOF a été déterminé par VC à $\eta = 0.59$ V ; ET = mercure).^[118] En parallèle, le complexe analogue **Fe-o-TDMPP** (Figure 15) présente une cinétique plus faible par rapport à **Fe-o-TDHPP** avec un TOF = $10^{1.3}$ s⁻¹ ($\eta = 1.04$ V). Les groupements OH jouent un rôle crucial dans le mécanisme. D'une part, ils stabilisent l'intermédiaire **[Fe(II)-CO₂]²⁻** par liaisons hydrogène intramoléculaires avec le carboxylate et d'autre part, ils augmentent la concentration locale en proton.^[119,120] Il a été décrit très récemment que le complexe **Fe-tans-TDHPP** (Figure 15) détient de meilleures propriétés catalytiques par rapport à **Fe-o-TDHPP**.^[121]

Inversement, l'ajout de EWG affecte l'activité catalytique de la RRCO₂. Lorsque les groupements phénols ont été remplacés par des groupements perfluorophényle (**Fe₅TDHPP**, **Fe₁₀TDHPP** et **Fe₂₀TDHPP**) il y a certes une diminution de η mais également de l'activité du catalyseur (Figure 16). Étant donné que la densité électronique du centre métallique est affaiblie par la présence des EWG, l'intermédiaire **[Fe(II)-CO₂]²⁻** n'est pas stabilisé.^[122]

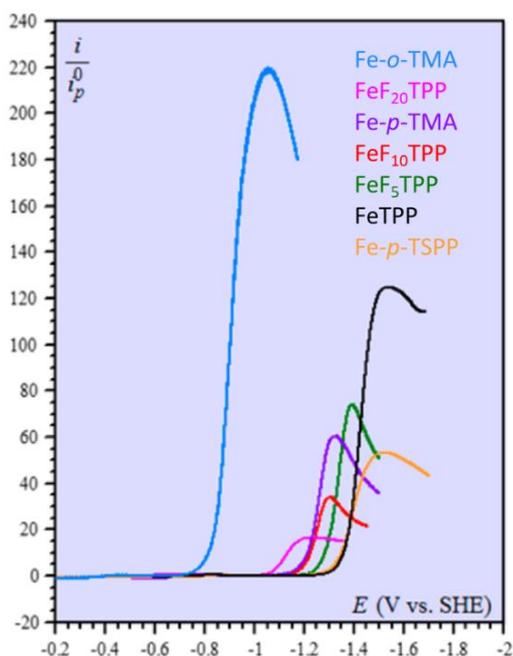


Figure 16 : Voltamétries des catalyseurs à base de porphyrine de fer (1 mM) sous CO₂ dans DMF + 0.1 M H₂O + 3 M de phénol. Le courant, i , est normalisé par rapport au courant du pic de la vague réversible Fe^{II}/Fe^I à un électron, i_p^0 , obtenu à la même vitesse de balayage (0.1 V/s). Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society. ^[122]

Une autre amélioration du système **Fe-*p*-TSPP** a été réalisée par Costentin et al. en substituant les phényles par des groupements ioniques.^[122,123] Tout d'abord, il a été montré qu'en ajoutant un groupement triméthylammonium en position para du phényl (**Fe-*p*-TMA**, Figure 15), le catalyseur devient soluble dans l'eau, et conserve ses propriétés catalytiques de la RRCO₂. Que ce soit dans le DMF^[122] ou en milieu aqueux à pH neutre^[123] le catalyseur est sélectif pour la conversion du CO₂ en CO. En effet, dans H₂O + 0.1 M KCl à pH 6.7 avec 0.5 mM de **Fe-*p*-TMA**, le R_f était de 99 % à -0.86 V vs. NHE pendant plus de 72 h avec un courant moyen de 0.05 mA cm⁻².

En poursuivant leur étude sur l'effet de la position de la substitution des ammoniums sur le phényle (**Fe-*o*-TMA**, Figure 15), ils ont découvert un effet spectaculaire d'amélioration de la catalyse.^[123] Premièrement cette amélioration est illustrée par une diminution de η et suit la tendance **FeTPP** > **Fe-*p*-TMA** > **Fe-*o*-TMA**, avec des valeurs de η = 0.6, 0.4 et 0.2 V, respectivement. Deuxièmement, le TOF^{max} de **Fe-*o*-TMA** augmente par rapport à **Fe-*p*-TMA**, il est de 10⁶ s⁻¹ dans le DMF (+ 3 M PhOH), ce qui souligne une augmentation du taux de conversion du CO₂ en CO (Figure 16). Ce phénomène est intimement lié à la stabilisation de l'adduit [**Fe(II)-CO₂**]²⁻ par des interactions électrostatiques entre la charge positive du groupement triméthylammonium et la charge négative du carboxylate. A l'opposé, lorsque la nature du groupement a été modifiée par exemple en utilisant un sulfonate (**Fe-*p*-TSPP**, Figure 15), le complexe semble être moins actif à l'égard de la RRCO₂ (Figure 16).

D'après Francke et al., à ce jour, le complexe **Fe-*o*-TMA** est le catalyseur homogène le plus efficace pour l'ECO₂ en CO, dépassant les autres catalyseurs à base de Mn, Ru, Re et Pd, décrit dans la littérature.^[50]

Nous avons vu que la **FeTPP**, soluble dans le DMF, présente une faible activité catalytique. Or il a été décrit que la modification du contre-anions permettait la solubilisation de **FeTPP** dans l'acétonitrile (CH₃CN) et entraînait l'amélioration des propriétés catalytiques du complexe. En effet, lorsque la **FeTPP** est solubilisée dans CH₃CN le TOF est de 7.3 x 10⁶ s⁻¹ alors que dans le DMF il est seulement de 1.1 x 10⁻² s⁻¹.^[124]

Les porphyrines de Fe et de Cobalt y compris, sont toutes des catalyseurs prometteurs car elles offrent une bonne sélectivité de la RRCO₂ en CO. Les métaux sont non-nobles et abondants sur la terre. De ce fait, des études de l'ERCO₂ ont été développées dans des cellules à flux en milieu aqueux. Par exemple, lorsqu'une porphyrine de Co et **Fe-*p*-TMA** (immobilisées

à la surface de la cathode) ont été utilisées, dans les deux cas, des courants de l'ordre de 150 mA cm^{-2} ont été atteints dans un milieu électrolytiques aqueux ($\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M KOH}$) et à -0.92 V et -0.6 V vs. RHE, respectivement.^[51]

III. Du catalyseur moléculaire en solution aux matériaux catalytiques

Les catalyseurs moléculaires sont idéaux pour étudier le mécanisme de la RRCO_2 en solution car les espèces intermédiaires, si elles sont suffisamment stables, peuvent être observées par VC et SEC (UV-Vis, IR, ERP, Raman...). De plus, il est possible de synthétiser certaines espèces intermédiaires impliquées dans le mécanisme afin de confirmer. Ces méthodes de caractérisation permettent une compréhension fondamentale du fonctionnement des catalyseurs moléculaires pour apporter des améliorations à leur structure afin d'augmenter leur performance en termes de stabilité et d'activité catalytique. Bien que la catalyse homogène soit indispensable dans la phase initiale du développement d'un catalyseur moléculaire, elle se révèle limitante pour des applications industrielles. C'est pour cette raison que la recherche scientifique s'oriente vers l'immobilisation de catalyseurs moléculaires à la surface d'électrodes. Afin d'atteindre cet objectif, divers supports peuvent être employés, tels que métaux, oxydes métalliques et électrodes à base de carbone..., en fonction des utilisations souhaitées. La Figure 17 illustre schématiquement les 4 modes d'immobilisations : accroches non-covalentes, covalentes, encapsulation dans un réseau polymérique et réticulé dans un réseau 3D.^[125] Concernant l'immobilisation via des liaisons covalentes, elle peut être obtenue soit par réaction chimique ou électrochimique.

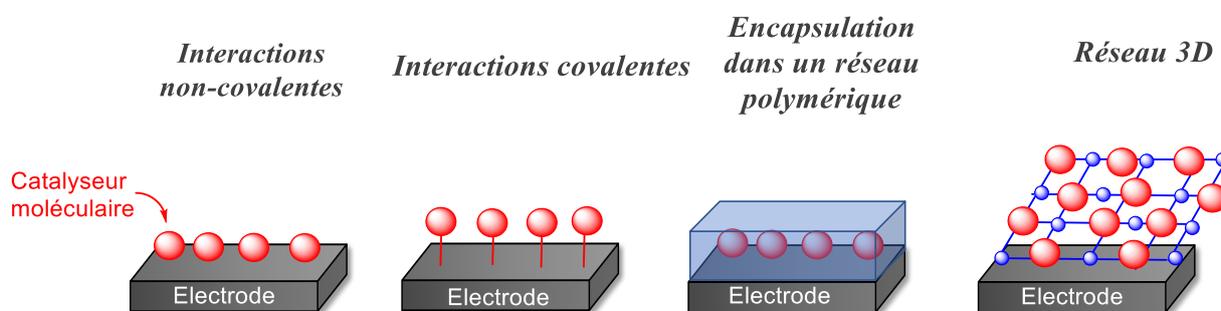


Figure 17 : Illustration schématique d'immobilisations d'un catalyseur moléculaire.

Dans cette partie nous allons développer les techniques décrites dans la littérature pour immobiliser à la surface d'une électrode de travail (cathode) dédiée à la catalyse de l'ERCO₂ pour les complexes de la famille de ceux étudiés durant cette thèse.

Dans le domaine de l'ERCO₂, les matériaux d'électrodes à base de carbone sont généralement les plus utilisés en raison de leur grande stabilité de leur inactivité vis-à-vis de l'ERCO₂ et de leur surface spécifique électroactive qui peut être très grande avec par exemple les fibres de carbone. Parmi les matériaux carbonés, on trouve les électrodes graphitiques et les dérivés (Gr), les feutres de carbone (CF), le noir de carbone (BC), les papiers de carbone (CP) et les nanotubes de carbone (NTC). L'interaction des catalyseurs moléculaires avec ces supports affecte par exemple le transfert d'électrons, le transport d'espèces et la durabilité. Par exemple, les nanotubes de carbone multi-parois (*Multi Walled Nanotube* = MWCNTs) ont une grande surface électroactive et une bonne stabilité ainsi qu'une importante conductivité électrique. Par conséquent, de nombreux catalyseurs ont été immobilisés sur des NTC.

III.1. Immobilisation non-covalente

Les accroches non-covalentes font intervenir des liaisons faibles, telles que les forces de Van der Waals (VDW), les interactions d'empilement π - π , et les liaisons hydrogènes, afin d'adsorber physiquement le catalyseur moléculaire. Le principal avantage de cette technique est la rapidité et la simplicité. De plus, de grandes quantités de complexes moléculaires peuvent être déposées afin d'augmenter la densité de catalyseur sur le support. Cependant, ces interactions non covalentes peuvent rapidement conduire au détachement des catalyseurs actifs, notamment lorsqu'ils sont exposés à des solvants ou à un environnement inadéquat.

III.1.a. *Complexes de rhénium bpy carbonyle*

La première publication décrivant l'immobilisation via des interactions non-covalentes de complexes [Re(L)(CO)₃Cl] (L = dérivés de la bpy), consiste à utiliser des groupements pyrène, qui substitue la bpy, afin de générer des interactions π - π avec du graphite (Figure 18.A). L'électrode en graphite pyrolytique a été trempée dans une solution de dichlorométhane (CH₂Cl₂) contenant [Re(pyrène-bpy)(CO)₃Cl]. Ceci permet de générer l'électrode modifiée

(EM), caractérisée par VC et par spectrométrie photoélectronique (XPS). L'électrocatalyse à -2.3 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ convertit le CO_2 en CO avec un R_f de 70 % après 85 min. Cependant, les auteurs notent une stabilité limitée du complexe immobilisé après 1 h. Ils suggèrent une réduction des pyrènes, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre les ligands et l'électrode.^[126] Quelques années plus tard, Kubiak et al. ont développé une électrode hybride où **Re-4,4'bpytBu** est immobilisé dans des MWCNTs (Figure 18.B). L'EM testée en électrocatalyse de l'ERCO₂ (-1.2 V vs. Ag/AgCl) montre une sélectivité de 99 % en CO et un courant catalytique de 4 mA cm^{-2} en milieu aqueux ($\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M KHCO}_3$; pH 7.3). Après 7 h d'électrocatalyse, l'EM était stable et la sélectivité restait identique.^[127]

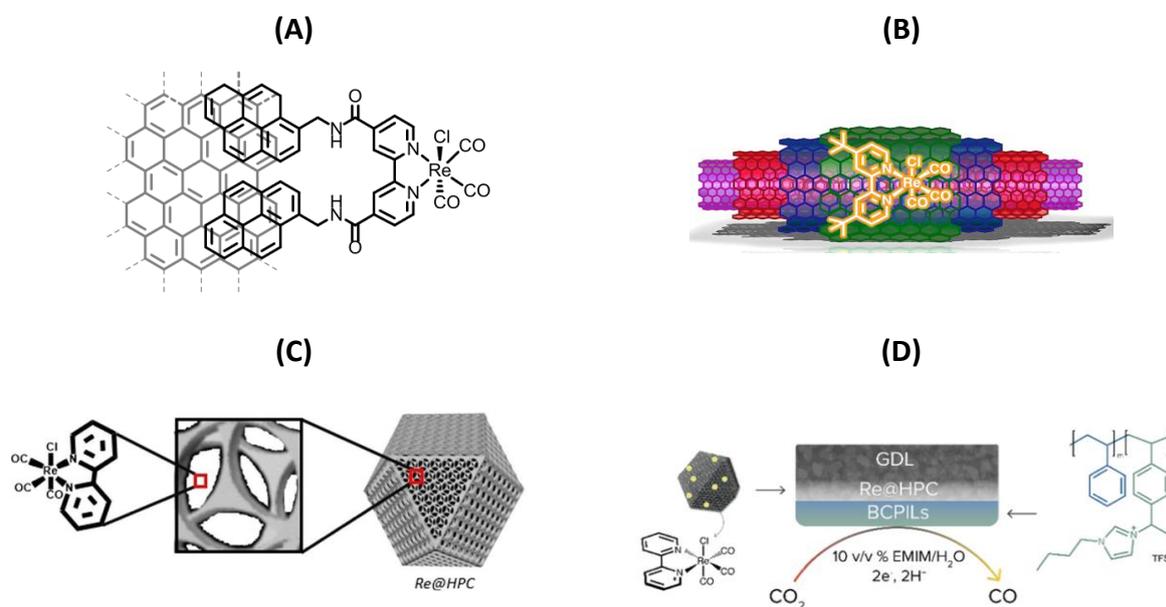


Figure 18 : Représentation schématique des complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ immobilisés par liaisons non-covalentes : (A) Interactions π - π entre les pyrènes et le graphite. Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society.^[126] (B) **Re-4,4'bpytBu** dans les MWCNTs. Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society.^[127] (C) **Re-bpy** dans un matériau en HPC. Reproduit avec copyright © 2023, Wiley.^[128] (D) Avec ajout d'un film BCPIs à l'EM (C). Reproduit avec copyright © 2023, The Royal Society of Chemistry.^[129]

Grammatico et al. ont développé une autre stratégie pour le complexe **Re-bpy**. Elle consiste à immobiliser le complexe dans un matériau en carbone poreux organisé (*hierarchical porous carbon* = HPC). Ce nouveau matériau hybride permet également d'obtenir des courants catalytiques de 2 et 5 mA cm^{-2} pour les potentiels appliqués respectifs de -1.75 V et -2.05 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ pendant 2 h dans un milieu aqueux contenant 5 % de liquide ionique (ILs). La sélectivité est dépendante du potentiel appliqué car à -1.75 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ du CO ($R_f = 80$ %) et de l' H_2

(Rf = 10 %) ont été détectés, tandis qu'à potentiel plus bas un mélange de 55, 20 et 20 % d'AF de CO et d'H₂ ont été obtenus, respectivement.^[128] Récemment, le même groupe de chercheurs a amélioré la sélectivité du système en recouvrant le dépôt par un film constitué de copolymères à blocs et de liquides ioniques (*block copolymer ionic liquids = BCPILs*).^[129]

III.1.b. Complexes de porphyrine de fer

Comme les métalloporphyrines sont des macrocycles aromatiques, elles ne nécessitent pas de substituants supplémentaires pour générer des interactions π - π avec un support en carbone. En 1999 Sakata et al. immobilisent différentes métalloporphyrines (Fe, Co, Ni, Zn) sur des électrodes à diffusion de gaz (GDE) à base de noir de carbone afin d'évaluer leur activité vis-à-vis de l'ERCO₂ sous pression (20 atm de CO₂).^[130]

Les études en catalyse homogène dans un solvant aprotique (DMF), ont montré que l'ajout de deux groupements hydroxo en positions ortho et ortho' du phényle de la FeTPP (**FeTDHP**) avait un effet positif sur la stabilité et l'activité catalytique. Afin d'hétérogénéiser le complexe, Robert et al.^[131] ont choisi d'ajouter une fonction pyrène dans le complexe pour créer des interactions supplémentaires de VDW avec les MWCNTs (Figure 19).

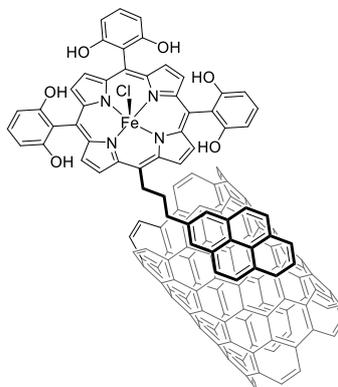


Figure 19 : Représentation du complexe **FeTDHP** immobilisé via un groupement pyrène sur un NTC.^[131]

La préparation de l'EM a été réalisée par la méthode multicouches qui consiste d'abord à déposer une suspension de MWCNTs et de Nafion® (additif liant) sur la plaque de carbone, et ensuite, une solution du complexe. Les résultats de la catalyse en solution aqueuse (H₂O + NaHCO₃; pH 7.3) indiquent une bonne stabilité et sélectivité vis-à-vis de l'ERCO₂ en CO (Rf = 97 %) au cours des 3 h de catalyse.

La deuxième méthode utilisée pour immobiliser une porphyrine de Fer, fait intervenir des liaisons électrostatiques ainsi que des interactions π - π . Le complexe **Fe-p-TMAP**, qui contient des groupements triméthylammonium, a d'abord été dissous dans une solution aqueuse. Ensuite, après ajout de graphène oxydé doté de fonctions acides carboxyliques et d'hydroxydes (*liquid crystalline graphene oxide* = LCGO), le complexe a été adsorbé. Pour finir le matériau hybride a été déposé sur plaque de carbone vitreux (Figure 20.A).

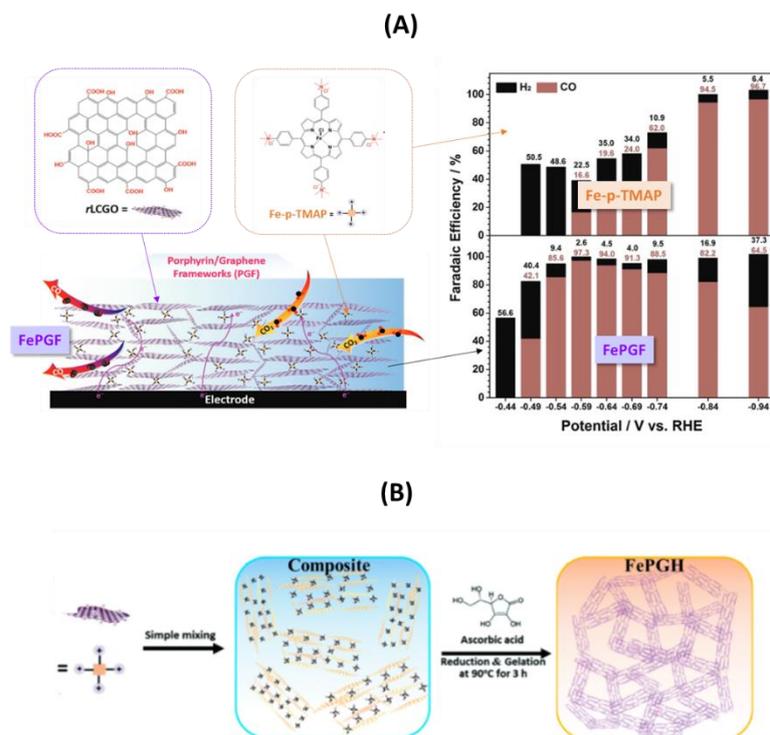


Figure 20 : **Fe-p-TMAP** sur du Gr oxydé (rLCGO) soit **FePGF** (A) dépôt direct sur une plaque de GC ; À droite sont représentés les Rf obtenus en CO et H₂ à différents potentiels avec **Fe-p-TMAP** en solution et **FePGF** sur GC. Reproduit avec copyright © 2023, Wiley. [132] (B) Immobilisation de **Fe-p-TMAP** dans un réseau 3D d'hydrogel. Reproduit avec copyright © 2023, The Royal Society of Chemistry. [133]

L'électrocatalyseur résultant, **FePGF**, a offert une performance catalytique remarquable pour la production de CO avec un Rf de 97.0 % au potentiel de -0.59 V vs. RHE ($j = -0.27 \text{ mA cm}^{-2}$) avec une stabilité durant 24 h en milieu aqueux (H₂O + 0.1 M KCl). Afin d'augmenter le courant catalytique un support en feutre carbone a été utilisé et permet d'obtenir un $j = 1.68 \text{ mA cm}^{-2}$ (H₂O + 0.1 M KHCO₃ à - 0.54 V. vs RHE). En comparaison, avec le catalyseur moléculaire dans des conditions similaires, le rendement en CO n'est que de 16 %. En catalyse homogène pour atteindre un Rf proche de 100 %, un potentiel de -0.84 V vs. RHE

doit être appliqué. Après 10 h de catalyse le Rf chute à 73 %, mettant en évidence une désactivation du catalyseur moléculaire, ce qui n'a pas été observé avec le composite **FePGF** (Figure 20.A).^[132]

Dans une étape ultérieure, le composite (**FePGF**) a été immobilisé dans un réseau 3D d'hydrogel afin de générer le nouveau système **FePGH** (Figure 20.B). Encore une fois, le système élaboré est un électrocatalyseur robuste et extrêmement efficace pour la RRCO₂. En effet, à faible surtension ($E_{app} = -0.39$ V vs. RHE dans H₂O + 0.1 M KHCO₃ à pH 6.8) la sélectivité reste de 96 % pour une durée de 20 h de catalyse ($j = 0.42$ mA cm⁻²). L'hydrogel est principalement composé d'eau, donc améliore la mouillabilité et la diffusion du CO₂ à l'électrode.^[133]

Une troisième méthode consiste à l'adsorption du complexe **FeTPP** sur des carbones mésoporeux hautement ordonnés (CMK-K3), puis via une simple méthode de séchage sous vide, le composite est formé et déposé sur une électrode (Figure 21).^[134] Avec ce système le Rf en CO est de 80 % ($\eta = 680$ mV, 12 h dans H₂O + 0.1 M KCl, $E_{app} = -0.79$ V vs. RHE à pH 4.5).

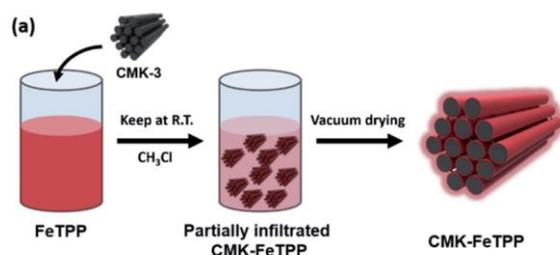


Figure 21 : Synthèse du CMK-FeTPP en utilisant la méthode séchage sous vide. *Reproduit avec copyright © 2023, The Royal Society of Chemistry.*^[134]

III.2. Immobilisation covalente

Les catalyseurs moléculaires peuvent être directement accrochés à la surface des électrodes via des liaisons covalentes en utilisant des réactions chimiques ou électrochimiques. Cette méthode nécessite que, soit le complexe, soit l'électrode aient été préalablement fonctionnalisés avec des groupes tels des aryldiazoniums, des amines, des alkynes, des fluorures de sulfonyle, des acides phosphoniques ou bien des thiols. Le principal avantage de cette technique est la durabilité et la robustesse, mais d'un autre côté, l'activité

du catalyseur fixé est faible car elle ne concerne qu'une monocouche (densité de catalyseur $\approx 0.005\text{-}0.5 \text{ nmol cm}^{-2}$).

Dans certains cas, il est possible que plusieurs couches se forment, ce qui peut conduire à des problèmes de transferts de charges.^[45,51]

III.2.a. Complexes de rhénium bpy carbonyle

En 2016 Oh et al. développent une méthode pour immobiliser un complexe de Re en exploitant la présence de fonctions *o*-quinones localisées à la surface du graphite^[134] pour générer des liaisons pyrazines par une réaction de condensation avec les groupes *o*-phénylènediamine portés par le complexe (Figure 22). [Re(5,6-diamino-phen)(CO)₃Cl] conjugué au graphite (GCC-Re) présente une activité catalytique pour la RRCO₂ nettement supérieure à celle du même complexe en solution. Cette amélioration est particulièrement mise en évidence par un important courant catalytique (50 mA cm⁻² à -2.0 V vs. Fc^{+/0}, dans une solution organique, Rf = 96 % en CO).^[135] L'augmentation de la conjugaison entre l'électrode et le catalyseur, via les cycles aromatiques, améliore la conductivité, résolvant ainsi un problème rencontré lors de l'immobilisation des complexes dans les films polymériques.

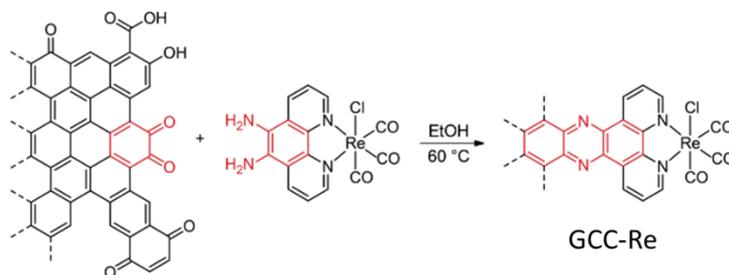


Figure 22 : Formation de liaisons pyrazines pour l'immobilisation de [Re(5,6-diamino-phen)(CO)₃Cl]. Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society.^[135]

A l'aide des groupes amino du complexe [Re(apbpy)(CO)₃Cl] (apbpy = 4-(4-aminophenyl)-2,2'-bipyridine) l'immobilisation du complexe a été réalisée sur plaque de carbone en utilisant deux stratégies différentes (Figure 23.A).^[136] La première est une oxydation électrochimique directe du groupe amino afin de générer une liaison C-N. Tandis que la deuxième stratégie fait intervenir la réduction électrochimique d'un sel diazonium afin de générer des liaisons C-C. Les tests d'électrogreffages à potentiels contrôlés ont montré de meilleurs résultats lorsque le complexe est en solution. Toutefois, la concentration du catalyseur immobilisé reste faible.

Pour augmenter la densité surfacique de complexe immobilisé, Willkomm et al.^[137] greffe électrochimiquement $[\text{Re}(4\text{-}(4\text{-aminophenethyl})\text{-}4'\text{-methyl-}2,2'\text{-bipyridine})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ sur du carbone colloïdal imprimé (CCI) par oxydation des groupes aminophénéthyle du complexe (Figure 23.B). Cette EM est efficace pour la conversion sélective du CO_2 en CO néanmoins, cette technique nécessite d'être optimisée, car le complexe n'est pas suffisamment stable sur l'électrode au cours de l'électrolyse.

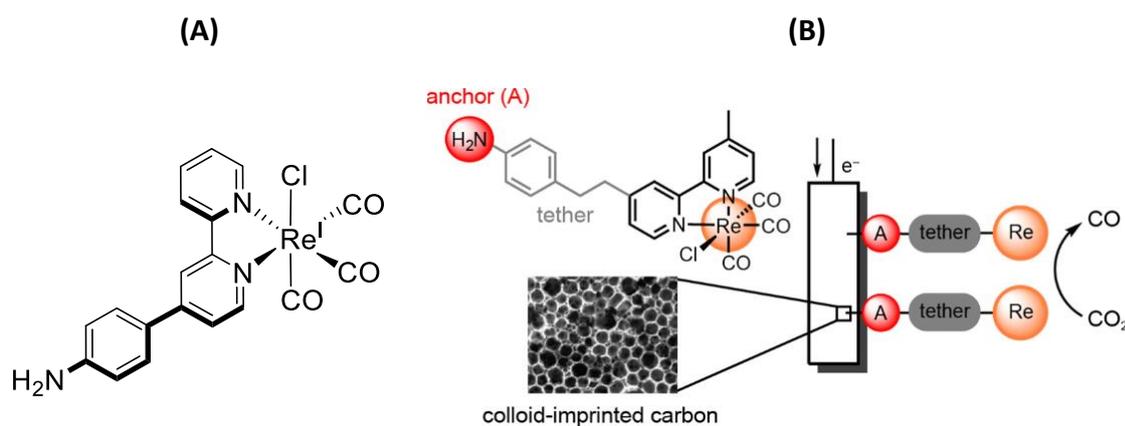


Figure 23 : (A) Complexe utilisé pour électrogreffage à la surface de GC.^[136] (B) Greffage de $[\text{Re}(4\text{-}(4\text{-aminophenethyl})\text{-}4'\text{-methyl-}2,2'\text{-bipyridine})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ sur une surface d'électrode CCI. Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society.^[137]

III.2.b. Complexes de porphyrine de fer

Maurin et Robert, après avoir immobilisé une porphyrine de fer par des interactions non-covalentes avec des nanotubes de carbones,^[131] ont développé le greffage, via la formation de liaisons covalentes entre un groupe acide carboxylique du macrocycle et une amine localisée à la surface des NTC pour générer une amide entre le catalyseur et le support (Figure 24.A). Au final, le matériau contient 6.4 nmol cm^{-2} de complexe et catalyse l'ERCO₂ avec un Rf de 95 % en CO (3 h à -1.06 V vs. NHE , $\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M NaHCO}_3$; TOF = 178 h^{-1} ; $\eta = 500 \text{ mV}$). Cet exemple montre que certaines méthodes de greffage permettent de combiner efficacité et sélectivité pour préparer des matériaux d'électrodes pour l'ERCO₂.^[138]

Jusque-là, nous avons présenté des exemples d'immobilisations sur des supports carbonés, toutefois, les oxydes métalliques sont aussi de bons supports pour déposer des catalyseurs

moléculaires via des groupements acides carboxyliques, phosphoniques, hydroxamiques, ainsi que par des silatranes. Les fonctions d'accroche sont directement coordonnées au métal de l'oxyde métallique et dans la plupart des cas, le mode chélatant est favorisé par rapport à la coordination monodentate et bidentate.^[139] En 2017, Mohamed et al.^[140] ont immobilisé le dimère de tétrapentafluorophénylporphyrine de Fe, portant un groupe d'ancrage acide phosphonique ($\text{Fe}_2\text{DTPFPP-PO}_3\text{H}_2$), à une surface d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Avec ce procédé, ils ont obtenu une monocouche de complexe immobilisée (Figure 24.B). Bien que la quantité de porphyrine soit faible, le système présente de bonnes propriétés catalytiques en termes de stabilité, courant et sélectivité, vis-à-vis de l'ERCO₂. Dans le but d'augmenter la concentration surfacique de complexe, le catalyseur a soit été immobilisé sur du SnO₂ mésoporeux, soit sur des nanoparticules de TiO₂. En milieu électrolytiques organiques, le courant de l'électrocatalyse double par rapport aux EM préparées avec des substrats non structurés. En milieu aqueux, le support FTO est actif pour l'HER. Pour résoudre cette problématique, les auteurs ont recouvert la surface de FTO, dépourvue de catalyseur, par des groupes hydrophobes acides (n-butylphosphonique : FTO/ $\text{Fe}_2\text{DTPFPP-PO}_3\text{H}_2/\text{n-BuPO}_3\text{H}_2$). Dans une solution électrolytique de borate tamponnée à pH 7.0, le Rf est de 90 % en CO à -0.95 V vs. NHE ($j = 1.47 \text{ mA cm}^{-2}$).

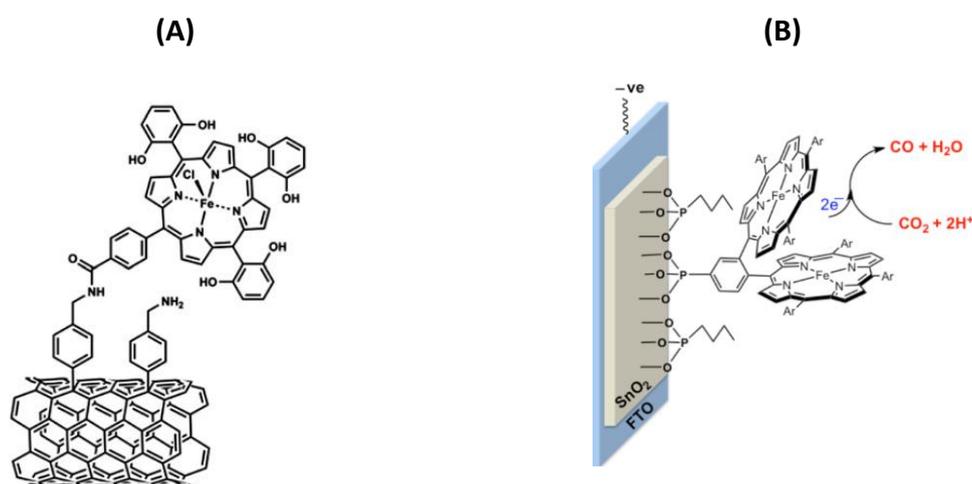


Figure 24 : Immobilisation covalente (A) de FeTDHPP sur NTC via une fonction amide. Reproduit avec copyright © 2023.^[138] (B) entre de $\text{Fe}_2\text{DTPFPP-PO}_3\text{H}_2$ sur un oxyde métallique. Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society.^[140]

III.3. Immobilisation par encapsulation dans un réseau polymérique

Pour immobiliser davantage de catalyseurs à la surface d'électrodes, plusieurs approches peuvent être envisagées, notamment l'utilisation d'un réseau polymérique. Cette méthode implique la polymérisation de groupes fonctionnels situés sur le ligand du complexe, tels que les vinyles, les carbazoles, les pyrroles, les thiophènes et les alcynyles dans le cas par exemple des complexes porphyriniques.^[117] Il convient de noter que cette technique a fait l'objet de nombreuses études depuis les travaux de Denisevich et al. en 1982 sur l'électropolymérisation de complexes de Fe et Ru vinyle-pyridine.^[141] Une deuxième stratégie consiste à encapsuler le catalyseur dans un gel polymérique.^[142,143]

III.3.a. *Electropolymérisation*

➤ Complexes rhénium bpy carbonyle

L'électropolymérisation est basée sur la formation d'un polymère à la surface d'une électrode qui est initiée, soit par oxydation ou réduction du monomère fonctionnalisé, via un radical cationique ou anionique et conduit à la croissance d'un film. Cette technique présente plusieurs avantages, sa facilité de mise en œuvre, ainsi que la stabilité, l'uniformité, et la conductivité du film polymérique résultant, qui fait que le film peut agir comme agent de transfert d'électrons à travers le film.^[59] Meyer et al.^[144,145] ont été les premiers à immobiliser $[\text{Re}(\text{vbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (vbpy = 4-vinyl-4'-methyl-2,2'-bipyridine, Figure 25) à la surface d'une électrode de Pt, et Cabrera et Abruña ont apporté des améliorations au système.^[146] Par la suite, Cosnier et al.^[147-149] ont adopté une approche différente, en utilisant l'oxydation d'une fonction pyrrole en polypyrrole (ppyr), pour immobiliser le complexe $[\text{Re}(\text{pyrbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (pyrbpy = 4-(4-pyrrol-1-ylbutyl)4'-Me-2,2'-bipyridine, Figure 25) à la surface d'une électrode. Quelle que soit la technique utilisée, les films polymériques contenant des complexes de Re sont sélectifs pour la RRCO₂ en CO, en milieu organique. Plus récemment, ce sont des fonction bisphényléthyne ($\text{Re-bpyC}\equiv\text{C-ph}$)^[150,151] ou thiophène (Re-bpyS1 , Re-bpyS2 et RebpyS3)^[152] qui ont été utilisées pour la formation de films polymère conducteur (Figure 25). Dans ces exemples, la catalyse de l'ERCO₂ a été réalisée dans CH₃CN.

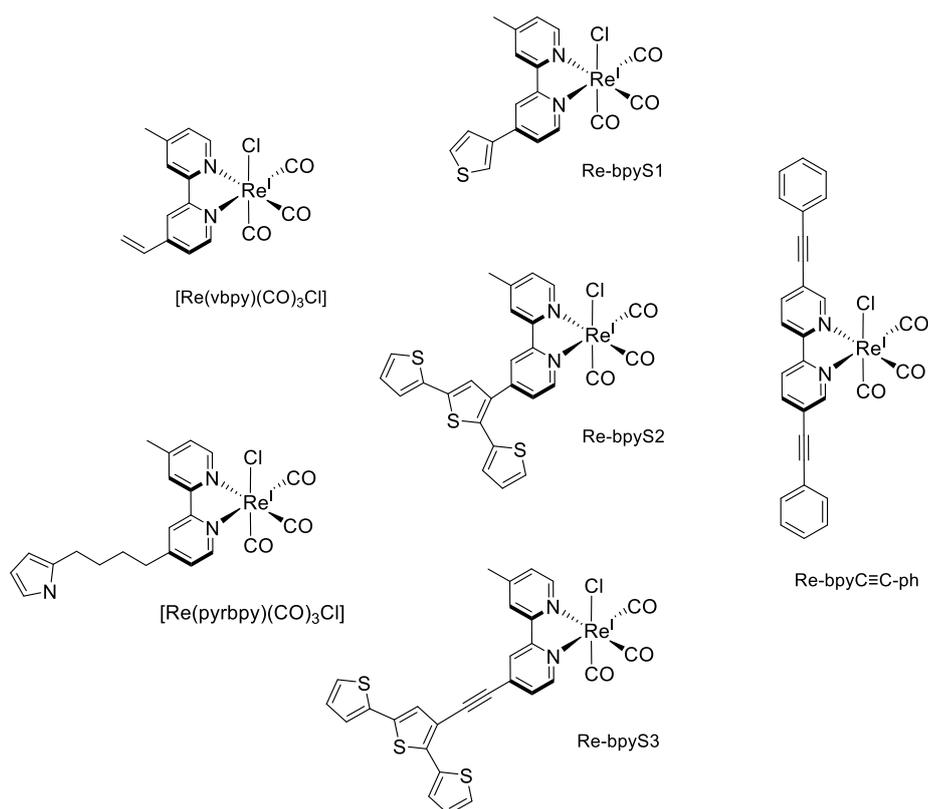


Figure 25 : Complexes $[\text{Re}(\text{R}'\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, avec R' substituents utilisés pour électropolymériser un film, décrits dans la littérature.

➤ Complexes porphyrine de Fer

La fonctionnalisation d'une FeTPP par des carbazoles a permis l'électropolymérisation et la formation d'un film sur GC et oxyde d'étain et d'indium (ITO = *Indium Tin Oxide* ; Figure 26).^[153]

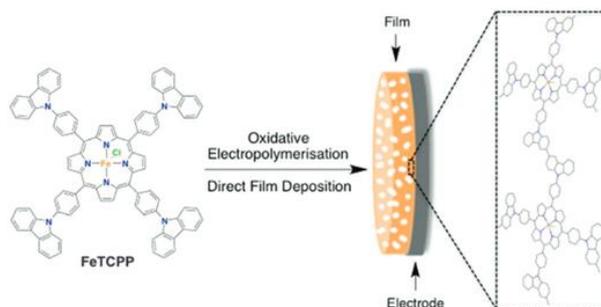


Figure 26 : Electropolymérisation d'une porphyrine de fer via oxydation de fonctions carbazoles. Reproduit avec copyright © 2023, The Royal Society of Chemistry.^[153]

L'électrode obtenue possède une grande capacité d'absorption du CO_2 , car elle a une structure microporeuse. Bien que l'activité catalytique des unités **FeTCPP** vis-à-vis la RRCO_2

soit bonne, le matériau perd 12 % de son activité après le premier balayage en milieu organique, il est désactivé. Ce phénomène est intimement lié à la carboxylation du ligand porphyrine.

III.3.b. *Gel de polymères*

Les liquides ioniques ont montré un intérêt dans le domaine de l'activation de la RRCO_2 .^[154] En 2016 McNicholas et al. ont développé un polymère tridimensionnel pouvant capturer et réduire le CO_2 (copolymères triblock PS-PEO-PS encapsulant un IL (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide = BMIm-TFSI et le catalyseur **Re-bpy** (Figure 27.A).^[142] Bien que la densité de courant soit plus faible dans le gel qu'en solution dans les ILs, le matériau présente un faible η pour la RRCO_2 ($R_f = 90\%$ en CO ; $E_{app} = -1.6\text{ V vs. Fc}^{+/0}$). Quelques années après, la même équipe a mis au point un gel ionique polymère à partir d'acrylamide en utilisant une technique de polymérisation radicalaire en présence de caoutchouc de silicone.^[143] Le complexe **Re-bpy** et le IL (1-Butyl-3-methylimidazolium trifluorométhanesulfonate) ont été incorporés à ce gel-ionique. Afin d'améliorer la conductivité du système, le composite a été déposé sur du CP (Figure 27.B). L'EM ainsi élaborée, atteint un R_f de 90 % en CO dans une solution aqueuse avec une densité de courant comprise entre 1 et 2 mA cm^2 au cours des 6 premières heures. Cependant, après 24 h le R_f chute à 50 % ($\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{ M KOH} + 0.1\text{ M K}_2\text{CO}_3$; $E_{app} = -0.68\text{ V vs. RHE}$, pH 7.2). En parallèle, l'activité catalytique du même système a été évaluée en présence de **Re-bpy** mais en l'absence du polymère ionique, et uniquement du H_2 a été détecté.

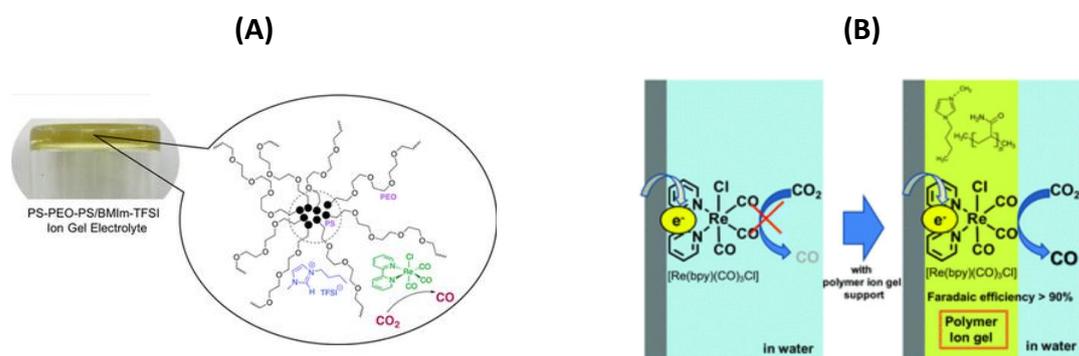


Figure 27 : (A) Gel ionique encapsulant le IL (BMIm-TFSI) et **Re-bpy**. Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society.^[142] (B) dépôt de **Re-bpy** sur CP en présence ou non de gel de polymère contenant un IL. Reproduit avec copyright © 2023, The Royal Society of Chemistry.^[143]

Cette méthode impliquant un polymère ionique a été reprise par Choi et al. pour encapsuler un matériau composé de graphite oxydé, fonctionnalisé par le catalyseur **Fe-*p*-TMA** via des interactions non-covalentes (cf. III.1.b).^[133]

III.4. Immobilisation dans un réseau 3D

La quatrième façon d'immobiliser un catalyseur moléculaire consiste à l'intégrer directement dans un réseau métallo-organique (*metal organic frameworks* = MOF) ou dans un réseau organique covalent (*Covalent organic frameworks* = COF). Il existe également une troisième classe appelée POC (*porous organic cage*). Du fait de leurs structures nanoporeuses tridimensionnelles, les MOF, COF et POC présentent une surface spécifique très élevée, ce qui favorise d'une part, la perméabilité de l'électrolyte, et d'autre part l'accessibilité des sites actifs au CO₂.^[35] Cependant, le transfert de charges au sein des MOF et COF est le facteur limitant, c'est pour cette raison que l'utilisation de films minces peut être une solution envisageable. En 2011 Wang et al.^[154] décrivent pour la première fois, l'immobilisation des complexes de Re, Ir et Ru dans un réseau UiO-67 (MOF), pour des applications dédiées à l'oxydation de l'eau et à la RRCO₂ par voie photochimique, puis c'est au tour de Huang et al.^[155] en 2016.^[155,156]

III.4.a. Complexes de rhénium bpy carbonyle

En 2016, Ye et al.^[157] ont réalisé des dépôts en fines couches de MOF à base de [Re(5,5'bpy(COOH)₂)(CO)₃Cl] (5,5'bpyCOOH = 2,2'bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid) sur une électrode transparente conductrice FTO, en utilisant une technique appelée épitaxie en phase liquide (*liquid phase epitaxy* = LPE). Cette méthode permet de créer le MOF couche par couche et ainsi obtenir un film hautement organisé avec une structure bidimensionnelle qui possède une orientation [001], soit perpendiculaire à la surface de l'électrode FTO (Figure 28). Le catalyseur s'est avéré être sélectif (R_f = 93 % en CO) pour la RRCO₂ à -1.6 V vs. NHE dans CH₃CN (+ 5 % TFE ; E_{app} = -2.29 vs. Fc⁺⁰) par rapport à la catalyse homogène [Re(5,5'bpyCOOH)(CO)₃Cl] (R_f = 65 % en CO). Le système catalytique hétérogène présente initialement un courant élevé de 2 mA cm⁻², et cette efficacité a été attribuée à la faible présence de défauts au sein du film hautement organisé. Cependant, le courant a commencé à diminuer après 30 min et devient pratiquement nul après 2 h, mettant en évidence la faible

stabilité du matériau. Ces résultats soulignent l'importance de la structuration du MOF pour faciliter les transports de charges et d'ions et améliorer les performances.

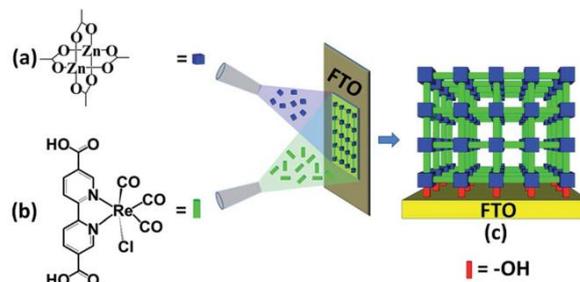


Figure 28 : Formation couche par couche et structure du MOF-[Re(5,5'bpyCOOH)(CO)₃Cl] hautement organisé immobilisé sur une électrode FTO avec une orientation [001]. Reproduit avec copyright © 2023, The Royal Society of Chemistry.^[157]

Il a été également décrit dans la littérature, l'immobilisation de [Re(L)(CO)Cl] via des COF.^[158,159] Johnson et al. présentent l'étude d'un COF constitué à la fois de métallo-porphyrine et de [Re(L)(CO)Cl]. Cependant les résultats des électrocatalyses en milieux aqueux ne permettent pas d'atteindre un R_f supérieur à 18 % en CO.^[158]

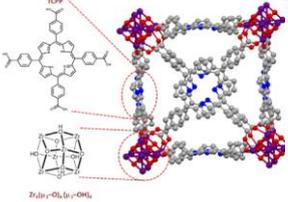
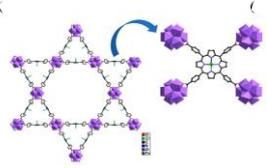
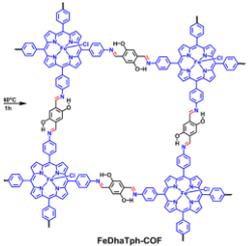
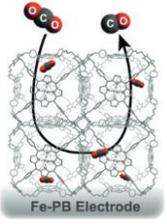
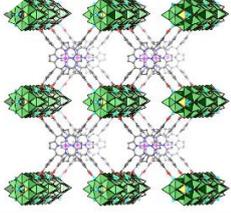
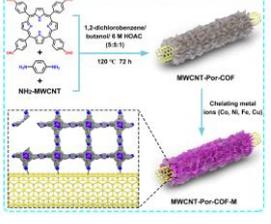
III.4.b. Complexes de porphyrine de fer

En 2015, Hod et al.^[160] rapporte la première étude effectuée sur l'incorporation d'une porphyrine de Fer au sein d'un réseau MOF-525. Le matériau, déposé sur une électrode FTO a été utilisé pour la RRCO₂ en milieu organique. L'analyse des gaz après l'électrolyse a montré, que ce soit en présence ou en l'absence d'une source de protons, que les produits générés sont un mélange de H₂ et de CO (R_f_{max.} = 54 %, Tableau 2, ligne 1). Les auteurs notent que leur système souffre d'une limitation du transfert de charges, car le TOF déterminé est 16 fois inférieur à celui obtenu pour la catalyse homogène avec le complexe. De plus, ils ont observé une dégradation du matériau après seulement 5 h d'électrocatalyse.

La modification de structure du MOF, par ajout de 4 clusters de Zr₆ sur le ligand porphyrine améliore les propriétés catalytiques (PCN-222(Fe) Tableau 2). Le MOF déposé sur papier carbone en présence de noir de carbone et de Nafion® a permis de convertir en milieu aqueux CO₂ en CO avec un R_f de 80 %, sachant que le courant catalytique était stable pendant les 10 h de CPE (Tableau 2, ligne 2).^[161]

Cheung et al.^[162] ont préparé un nouveau matériau COF à base de porphyrine de Fe, par une méthode simple sans solvant. Bien que ce matériau révèle une activité catalytique vis-à-vis de la RRCO₂ en milieux organiques, l'HER est favorisée en milieux aqueux, car uniquement un Rf de 20 % en CO a été obtenu (-1.3 V vs. Ag/AgCl, Tableau 2, ligne 3). Par contre, l'encapsulation du complexe dans une cage POC (**Fe-PB**), augmente l'activité catalytique et la stabilité. A pH neutre en milieu aqueux, **Fe-PB** permet d'atteindre un Rf en CO de 80 % avec une durabilité de 24 h, soit la production de 200 μmol de CO, ce qui est deux fois supérieur à la production de CO lorsque la porphyrine est simplement adsorbée à la surface de l'électrode. Il a été suggéré que le réseau poreux augmentait la réponse catalytique puisque la diffusion du CO₂ au site actif était facilitée (Tableau 2, ligne 4).^[163] Pour finir, plusieurs études, notamment menées par Wang et al.^[164] ainsi que Dong et al.^[165] ont comparé l'activité de la RRCO₂ de différentes métalloporphyrine intégrées dans des MOF et COF. Il est important de noter que dans ces deux études, la porphyrine de Co a montré une activité nettement supérieure à celle de fer (Tableau 2, lignes 5 et 6).

Tableau 2 : Exemples de MOF, COF et POC développés pour immobiliser une porphyrine de Fer. Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society,^[160-162] Wiley,^[163] Nature,^[164] Elsevier.^[165]

| Structure | EM | Potentiel | Electro-lyte | Courent mA cm ² | Produits (R _f) | Heure | Année [Ref] |
|--|--|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------|---------------|
|  <p>Fe-MOF-525</p> | Support : FTO | -1.3 V | CH ₃ CN | 2.3 | CO (54 %) | 2 h | 2015 |
| | | vs. NHE | CH ₃ CN + 1 M TFE | 5.9 | CO (41 %) H ₂ (60 %) | | |
|  <p>PCN-222(Fe)</p> | Support : CP Additif : Nafion® + Noir de carbone | -0.60 V vs. RHE | 0.5 M KHCO ₃ * | 1.15 | CO (80 %) | 10 h | 2018 [161] |
| | | = -1.22 V vs Ag/AgCl | | | | | |
|  <p>Fe-COF</p> | Support : Papier Carbone | -2.0 V vs. NHE | CH ₃ CN + 0.5 M TFE | 0.6 | CO (70 %) | 3 h | 2019 [162] |
| | | -1.3 V vs. Ag/AgCl | 0.5 M KHCO ₃ * | 0.75 | CO (20 %) H ₂ (80 %) | | |
|  <p>Fe-PB (POC)</p> | Support : Plaque GC Additif : MWCNTs | -0.63 V vs. RHE | 0.5 M KHCO ₃ * | 0.1 | CO (85 %) H ₂ (16 %) | 24 h | 2018 [163] |
|  <p>M-PMOF (M = Fe, Co, Ni, Zn)</p> | Support : CP Additif : Nafion® + Noir de carbone | Fe-PMOF -1.32 V vs. Ag/AgCl | 0.5 M KHCO ₃ * | Fe-PMOF 3-4 | Fe-PMOF CO (29 %) | n.d | 2018 [164] |
| | | Co-PMOF -1.42 V vs. Ag/AgCl | | Co-PMOF 17 | Co-PMOF CO (99 %) | | |
|  <p>MWCNT-Por-COF-M (M = Fe, Co, Ni, Zn)</p> | Support : Papier carbone Additif : Nafion® | -0.7 V vs. RHE | 0.5 M KHCO ₃ * | MWCNT-Por-COF-Co 6 | COF-Co CO (90 %) | 50 | 2022 [165] |
| | | = -1.32 V vs. Ag/AgCl | | MWCNT-Por-COF-Fe 3 | COF-Fe CO (40 %) | n.d | |

n.d : non défini / * pH 7.2

IV. Propriétés des complexes de ruthénium bpy carbonyle

IV.1. Propriétés catalytiques vis à vis l'ERCO₂

Comme évoqué précédemment la réduction à deux e⁻ des complexes [Ru(L)(CO)₂Cl₂] génère, par une réaction d'électropolymérisation intrinsèque c'est-à-dire sans avoir à fonctionnaliser le ligand L, un polymère organométallique à la surface de l'électrode (Figure 11). Le matériau [Ru(bpy)(CO)₂]_n a longuement été étudié au sein de notre laboratoire, il est électroactif pour l'ERCO₂ et sélectif pour la formation de CO que ce soit en milieu hydro-organique (R_f = 100 %, 40 C) ou en milieu aqueux (R_f = 95 %, 60 C), et à des potentiels raisonnables ($E_{app} = -1.27$ vs. SCE dans CH₃CN + 0.1 M Bu₄NClO₄ + 5 % H₂O / $E_{app} = -1.20$ vs. SCE dans H₂O + 0.1 M LiClO₄). Le mécanisme est présenté Figure 29.^[103,166]

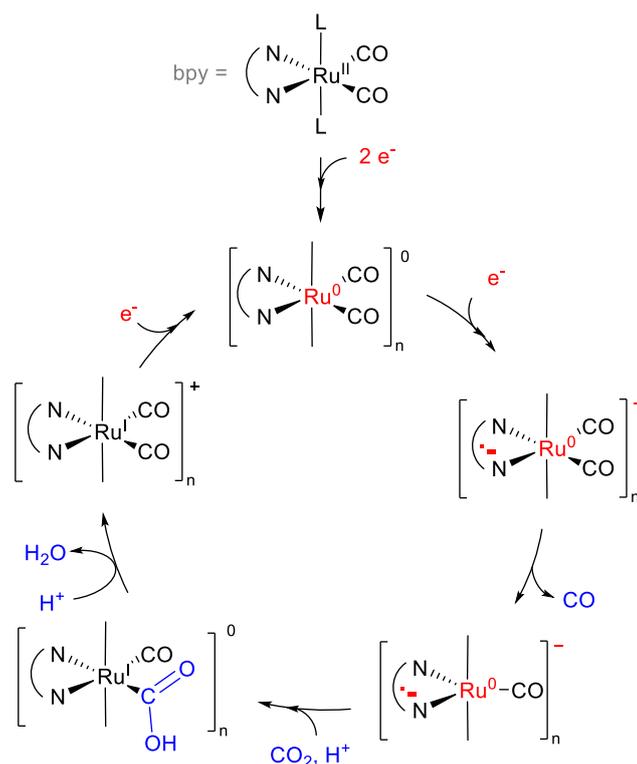


Figure 29 : Mécanisme réactionnel proposé pour l'ERCO₂ par [Ru⁰(bpy)(CO)₂]_n.^[103]

Certes, ce polymère de ruthénium est très sélectif pour l'ERCO₂, mais celui-ci n'est pas stable en présence d'oxygène, il s'oxyde immédiatement causant la rupture des liaisons métal-métal qui génère des oligomères solubles, et finalement le complexe parent. En condition

inerte, le polymère se forme, s'accumule et adhère à la surface de l'électrode via des interactions faibles de type van der Waals (physisorption), car il est insoluble dans l'électrolyte ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$) et conducteur. Pour pallier l'instabilité du polymère de $\text{Ru}(0)$ en présence de O_2 , le ligand bpy du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{X}_2]$ a été fonctionnalisé par des pyrroles qui, par électropolymérisation anodique ($E_{\text{app}} = 1 \text{ à } 1.3 \text{ V vs. SCE}$) conduisent à un film conducteur stable à l'air, et dans ce cas, fonctionnalisé par le complexe précurseur du polymère à liaisons Ru-Ru sur l'électrode.^[167] Grâce à cette technique, même si les liaisons $\text{Ru}^0\text{-Ru}^0$ ont été rompues par la présence de l'oxygène, le complexe reste accroché à la surface de l'électrode via le polypyrrole (ppyr), et le poly-Ru peut se reformer par réduction. Figure 30 est représenté un polymère électro-actif, obtenu par électro-polymérisation successive anodique puis cathodique.^[168,166,169-171]

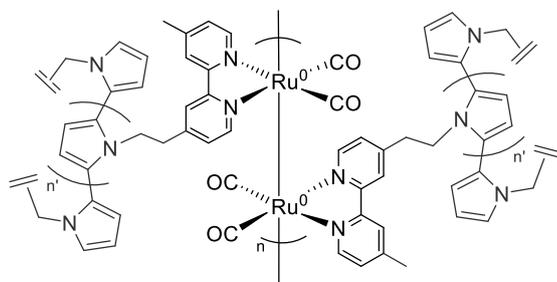


Figure 30 : Représentation du polymère de $\text{Ru}(0)$ électrogénéré dans un ppyr fonctionnalisé.

En 1998, Chardon et al.^[171] ont montré que la sélectivité dépendait de la nature du groupe substituant la bpy. Lorsque le complexe précurseur du polymère est $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ la sélectivité de la catalyse de l'ERCO₂ est orientée vers la formation quantitative de CO. Avec un ligand bpy substitué en position 4,4' par des groupements donneurs (ex : 4,4'bpyMe, 4,4'bpytBu) la sélectivité reste identique. Par contre, avec des substituants électroattracteurs (4,4'bpyCOiPr, 4,4'bpyCOOpyr) la sélectivité est dirigée vers la formation d'AF. Ainsi le mécanisme réactionnel est modifié, il implique une coordination du CO_2 au $\text{Ru}(0)$ du polymère via l'atome d'oxygène, pour former un complexe formato, ($\text{Ru}^{\text{I}}\text{-OC(O)H}$; Figure 31) et non pas un complexe hydroxycarbonyle ($\text{Ru}^{\text{I}}\text{-C(O)OH}$; Figure 31). Par exemple, des électrocatalyses ont été menées, après la polymérisation du complexes bpy-ester-pyr, sur un feutre de carbone en solution aqueuse ($\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M NaHCO}_3$), un Rf de 99 % en AF a été obtenue à $E_{\text{app}} = -0.73 \text{ V vs. SCE}$.^[169]

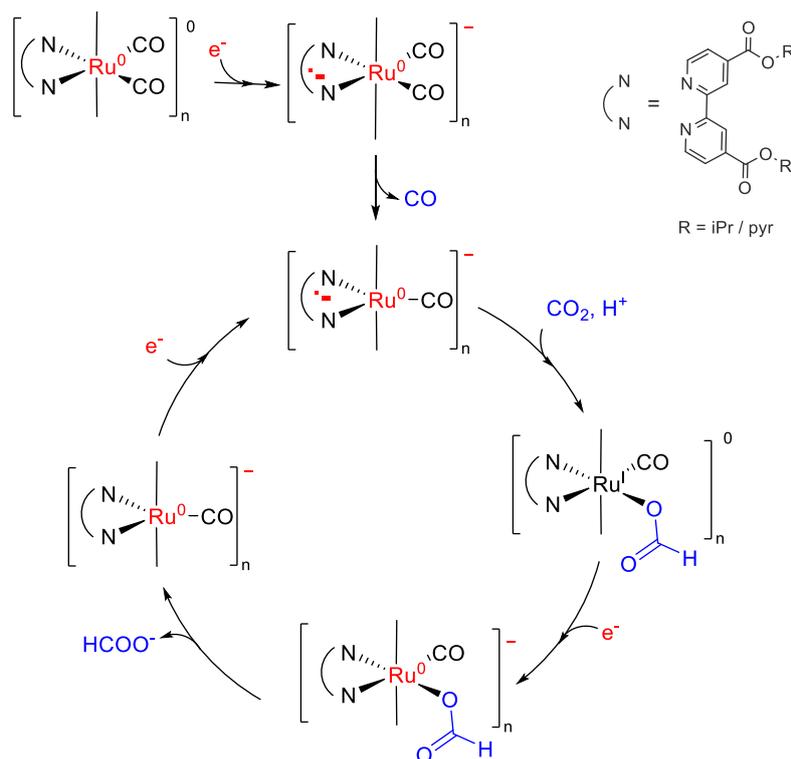


Figure 31 : Mécanisme de l'ERCO₂ par [Ru(L)(CO)₂]_n avec L = 4,4'-bpy-COOR (R = iPr/C₃H₆-pyr).^[169]

IV.2. Immobilisation des complexes de ruthénium bpy carbonyle

Au vu de mes connaissances, il n'y a pas eu d'autres études ayant pour but d'immobiliser [Ru(bpy)(CO)₂Cl₂] dans d'autres polymères que le ppyr et/ou matériaux, pour l'ERCO₂.

Par contre, dans le domaine de la photo réduction du CO₂, des complexes ruthénium bpy bis carbonyle, ont fait l'objet de nombreuses études, tout d'abord en solution par Lehn et Ziessel^[172] puis par Kumaroichi et al.^[173-175]. Le groupe de Meava quant à lui, a principalement travaillé sur la performance du catalyseur, immobilisé à la surface d'un polymère-semiconducteur, le nitrure de carbone (C₃N₄) et a évalué les performances du catalyseur avec des groupes d'ancrages, acide carboxylique ou phosphonique (COOH ; PO(OH)₂ et -CH₂-PO(OH)₂)^[176-178]. Ce groupe, a poursuivi ces travaux en optimisant les matériaux via, l'ajout de nanoparticules d'argent à la surface du C₃N₄^[179] ou par la préparation d'un nitrure de carbone graphitique à partir d'urée.^[180] Puis finalement, il a développé la synthèse de feuillet nanométrique de nitrure de carbone copolymérisé à partir d'urée et de 2-Aminobenzonitrile. Toujours avec l'optique de réduire sélectivement et durablement le CO₂ en solution aqueuse, et en utilisant la lumière visible comme source d'énergie.^[181]

Finalement, les photocatalyseurs à base de complexes Ru(II)-carbonyle ont été immobilisés soit à la surface d'ITO,^[182] soit dans une structure telle que des MOF,^[183] polymères,^[184] ou très récemment dans des triazine^[185] en utilisant des ligands bpy substitués par COOH, COO(C₃H₆)pyr, B(OR)₂ et CN.

V. Présentation du projet CALYCO₂, dans lequel s'inscrit ma thèse

L'immobilisation des catalyseurs moléculaires sur des supports ou leur intégration au sein de matériaux a pour objectif d'améliorer la durabilité et l'efficacité catalytique de la RRCO₂, comme nous l'avons vu dans la section précédente. Le deuxième avantage de l'immobilisation est d'utiliser les catalyseurs hétérogènes dans des milieux électrolytiques aqueux, afin de s'affranchir des problèmes de solubilité des catalyseurs moléculaire et d'éviter la diffusion des espèces en solution. Bien que, concernant les catalyseurs hétérogènes, cet aspect ait été peu exploré. Lorsqu'un matériau solide dédié à la catalyse de la RRCO₂ est développé, il est important et nécessaire de le concevoir avec une porosité suffisante, pour faciliter les échanges et l'accès du substrat (CO₂) aux sites actifs, et ainsi permettre une transformation rapide de ce dernier en produits (ex : AF, CO). Dans leur publication Smith et al.^[163] mettent en avant cet aspect de manière significative.

Dans le projet CALHYCO₂ (Structured catalysts in layered hydroxide materials for selective CO₂ electroreduction reaction), financé par l'ANR (AAPG2019 CE05), les hydroxydes lamellaires (**LOH**) ont été choisis comme matériaux hôtes pour immobiliser des catalyseurs moléculaires (**[M]**) et ainsi développer de nouveaux matériaux hybrides (**LOH-[M]**) pour des applications catalytiques de l'ERCO₂. La connexion entre le LOH et le catalyseur peut s'effectuer soit par des interactions non-covalentes ou covalentes. Ces matériaux détiennent d'intéressantes propriétés d'adsorption de CO₂,^[186-188] donc notre stratégie consiste à utiliser ces matériaux pour augmenter la concentration en CO₂ à la surface de la cathode dans l'environnement du site catalytique et convertir le CO₂ via le catalyseur immobilisé dans le matériau.

V.1. Hydroxydes lamellaires (LOH)

Les LOH sont des matériaux inorganiques lamellaires, ils se classent en deux catégories :

(I) Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) ^[189,190] qui sont des feuillets composés d'hydroxydes de métaux de transitions chargés positivement. Ils sont connectés entre eux par des interactions électrostatiques, grâce à des anions intercalés entre chaque feuillet hydroxylé ; **(II)** Les Hydroxydes simples lamellaires (LSH) ^[191] qui sont également composés de feuillets hydroxylés, mais contrairement aux LDH, les phases inorganiques et organiques sont reliées par des liaisons covalentes (coordination).

V.1.a. *Hydroxydes doubles lamellaires*

Les LDH sont des matériaux d'intercalation 2D décrits par la formule générale $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$ où M^{2+} et M^{3+} sont des ions métalliques respectivement divalents et trivalents. Concernant A^{n-} , c'est un anion n-valent (Figure 32). La structure du LDH dérive de celle de la brucite, qui est un matériau naturel composé d'unités octaédriques $\{M(OH)_6\}$, où les sommets sont occupés par les ions OH^- et le centre par un cation Mg^{2+} . Les unités sont connectées les unes aux autres par leurs arêtes, formant ainsi des feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale avec une stœchiométrie $M^{2+}(OH)_2$. Dans le cas du LDH, il y a substitution d'une portion des cations divalents M^{2+} (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ...) par des cations trivalents M^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , ...). Cette transformation conduit à une nouvelle stœchiométrie des feuillets chargés positivement ($[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$). Afin de contrebalancer la charge globale des feuillets hydroxylés, des anions A^{n-} (CO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) solvatés par des molécules d'eau ($[A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]$) sont intercalées dans le domaine inter lamellaire. Par conséquent les anions et les feuillets hydroxylés sont connectés entre eux grâce à des interactions électrostatiques.^[189]

Les LDH, ont été largement utilisés dans divers domaines tels que l'électrocatalyse ^[192,193] et la photocatalyse ^[194,195] de l'HER, RRCO₂ et OER (OER = *Oxygen Evolution Reaction*). Comme mentionné précédemment, ils sont aussi utilisés pour l'adsorption du CO₂,^[188,196] mais également pour l'adsorption de polluants des eaux usées.^[197] Ils peuvent être par ailleurs employés pour des applications de stockage d'énergie (batterie, supercondensateur) et pour le développement de biocapteurs.^[198]

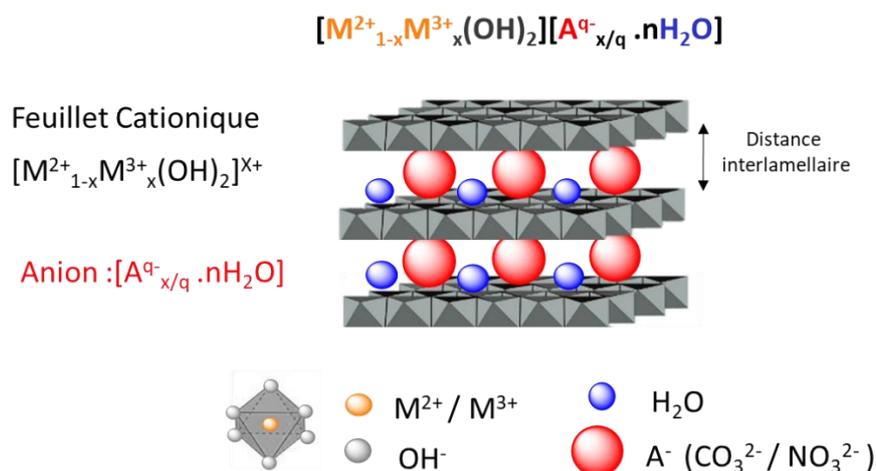


Figure 32 : Structure des hydroxydes doubles lamellaires (LDH).

L'une des principales propriétés des LDH est leur capacité et facilité à insérer des molécules anioniques dans leur domaine interfolié via des affinités électrostatiques. Par conséquent, les LDH sont de bons matériaux hôtes pour accueillir tous types de molécules portant une fonction anionique, afin de générer des matériaux hybrides. Dans les deux cas, la conception d'un LDH et d'un LDH hybride utilise une stratégie de synthèse par « chimie douce », elle est réalisée par la transformation chimique de précurseurs métalliques dans un milieu spécifique. Le contrôle de la réaction chimique, et indirectement des caractéristiques des matériaux (composition chimique de la couche et de l'inter-couche, structure, taille de l'architecture et morphologie) est réalisé en choisissant des paramètres expérimentaux spécifiques : pH, solvant, température, nature et concentration des réactifs, ainsi que des agents additifs. Ces paramètres permettent de préparer des LDH de taille et de forme contrôlées, de l'échelle du micromètre à celle du nanomètre.^[189,199]

Pour insérer des molécules organiques ou complexes dans les LDH il existe deux stratégies, soit par coprécipitation directe, soit par échange anionique. Par exemple, les LDH hybrides contenant des anions redox actifs intercalés (azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonate, anthraquinone sulfonates) ou des complexes métalliques (dérivés anioniques du ferrocène, porphyrines métalliques, phtalocyanine tétra sulfonate métallique) ont été largement utilisés pour des applications électrocatalytiques (ex : OER)^[200] dans des capteurs ou des biocapteurs.^[198,201] Cependant, à notre connaissance, les matrices LDH immobilisant des catalyseurs moléculaires n'étaient pas étudiées dans le contexte de la catalyse de l'ERCO₂.

V.1.b. *Hydroxydes simples lamellaires*

Les LSH sont également des composés d'intercalation 2D à base d'hydroxydes de formule générale $[M^{2+}_2(OH)_{4-x}](A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$. Ils possèdent un seul type de cation métallique divalent ($M^{2+} = Co, Cu, Ca, Cd, Zn, Ni, Mn$ ou Mg) et la connexion entre les feuillets inorganiques et organiques se fait non pas par interactions électrostatiques, mais par des liaisons covalentes. Donc A est dans ce cas une molécule qui possède des fonctions d'accroches, par exemple : carboxylate, sulfonate et phosphonate, ou est un halogénure, un nitrate ou carbonate. Les LSH peuvent être séparés en deux catégories. Il y a la classe des LSH qui ont une structure brucite, donc la même structure que les LDH (exemple : $Cu_2(OH)_3(OAc), H_2O$; Figure 33 à gauche). La deuxième classe possède des sites vacants dans les couches hydroxylées du LSH. Ces lacunes sont comblées par des unités tétraédriques au-dessus et en dessous des couches lamellaires (exemple : $Co_2(OH)_3(OAc), xH_2O$; Figure 33 à droite).^[191] De la même manière que pour les LDH, les LSH hybrides peuvent être obtenus par coprécipitation ou par échange anionique. Dans la littérature, différents complexes ont été insérés dans les LSH, pour des études de comportement magnétique par exemple.^[202,203]

Dans le domaine de l'électrocatalyses, les phthalocyanine tétra sulfonate de Co, Cu et Zn ont été intercalées dans des LSH qui ont été ensuite déposés sur des électrodes. Les matériaux hybrides sont stables dans des solutions électrolytiques à pH neutre pendant la catalyse de OER.^[204] A notre connaissance, aucune autre étude dans la littérature abordait, au moment de la rédaction du projet CALHYCO2, l'utilisation des LSH ou LSH hybrides pour la $RRCO_2$ par voie électro ou photochimique.

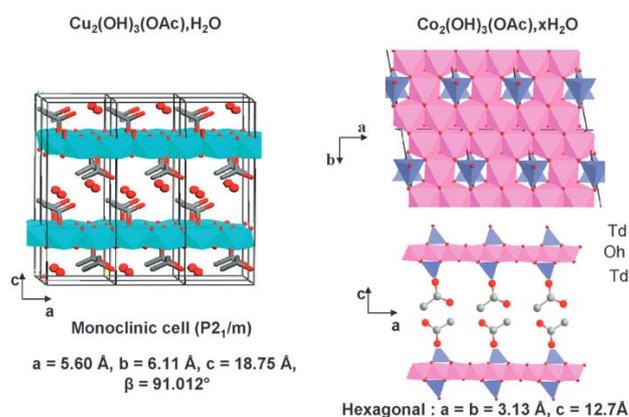


Figure 33 : Représentation des deux types de LSH. Reproduit avec copyright © 2023, The Royal Society of Chemistry.^[191]

V.2. Structuration du projet – objectif de la thèse

J'ai développé le projet de recherche de ma thèse en collaboration avec deux groupes de recherche basés à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) et à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) dans le cadre du projet global CALHYCO2. Mon projet de recherche est fondamental et avait pour but de développer et d'étudier des **matériaux catalytiques innovants à base d'hydroxydes lamellaires nanostructurés et de complexes organométalliques, pour la catalyse de l'électroréduction sélective du CO₂ en AF ou en CO.**

Étant donné que ce projet ANR était en collaboration, chaque groupe partenaire avait un rôle précis en fonction de sa spécialité (Figure 34). L'ICCF a développé les matériaux **LDH** tandis que l'IPCMS les **LSH**. Comme présenté, l'objectif a été d'utiliser ces matériaux pour immobiliser des complexes organométalliques catalyseurs de la RRCO₂ pour développer de nouveaux matériaux hybride (**LOH-[M]**). Au DCM, nous avons contribué au projet en synthétisant les complexes organométalliques, fonctionnalisés par des fonctions d'accroches ainsi qu'en réalisant les études de leurs propriétés électrochimiques et de leur activité catalytique vis-à-vis de la RRCO₂. Suite à la synthèse des matériaux hybride **LSH-[M]** et **LDH-[M]** par l'IPCMS et l'ICCF, respectivement, nous avons étudié les propriétés catalytiques des matériaux hybrides mais aussi de matériaux LOH purement inorganiques à base de Cu.

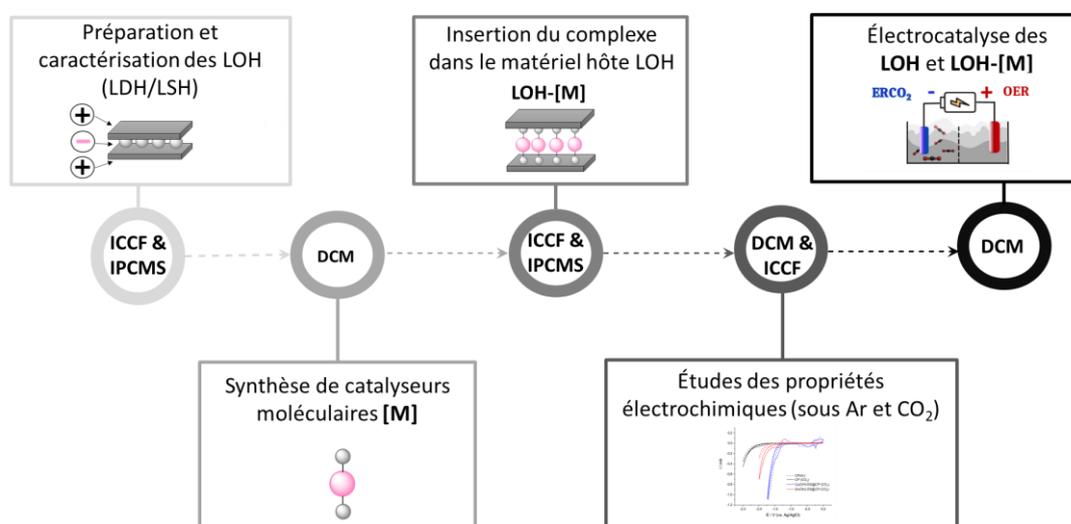


Figure 34 : Répartition des tâches pour le projet CALHYCO2 entre l'IPCMS, l'ICCF et le DCM.

Pour immobiliser des catalyseurs moléculaires dans les matrices **LDH/LSH**, les complexes ont été fonctionnalisés par des anions. Au cours de cette thèse, nous avons axé notre étude principalement sur trois types de complexes métalliques.

Le premier complexe sélectionné est à base de Re. Dans le chapitre II, nous avons décrit une étude approfondie des propriétés électrochimiques, spectroscopiques et électrocatalytiques de complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})\text{Cl}]$, où L est modifié par des groupes ester et acide. Cette étude a principalement fait appel à la spectroélectrochimie UV-Vis et IR. De plus, dans cette partie nous avons également relaté le développement de matériaux hybrides, **LOH-[Re]**, et examiné leurs propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'ERCO₂ par VC. Le chapitre III est consacré à l'étude de l'intercalation d'une porphyrine de fer dans des LSH et LDH, ainsi qu'à l'étude des propriétés électrocatalytiques des matériaux résultants pour la RRCO₂. Le troisième complexe sélectionné est à base de Ru, il est discuté dans le chapitre IV. Les premières études analytiques effectuées sur les complexes $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ avec des bpy substituées par des fonctions d'ancrages (acide carboxylique) sont détaillées. Finalement, nous avons également étudié l'électroactivité de matériaux LOH à base de Cu. En effet, en fonction de la composition métallique des feuillets hydroxylés, LSH et LDH, peuvent être utilisés comme matériaux catalytiques de l'ERCO₂. Cette partie fait l'objet du Chapitre V. Quant au Chapitre VI, il concerne la partie expérimentale. Enfin, une conclusion générale pour le projet CAHYCO₂ est présentée.

VI. Bibliographie

- [1] A. Sartbaeva, V. L. Kuznetsov, S. A. Wells, P. P. Edwards, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 79.
- [2] Intergovernmental Panel On Climate Change, “Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” , Cambridge University Press, **2023**.
- [3] International Energy Agency Report, “CO₂ Emissions in 2022,” <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>, **2023**.
- [4] M. Balat, *Energy Sources B: Econ. Plan.* **2007**, *2*, 31–47.
- [5] Y. Mathieu, *Le Dernier Siècle Du Pétrole ? La Vérité Sur Les Réserves Mondiales*, Editions Technip., **2010**.
- [6] N. Abas, A. Kalair, N. Khan, *Futures* **2015**, *69*, 31–49.
- [7] “L’Accord de Paris | Nations Unies,” <https://www.un.org/fr/climatechange/paris-agreement>, **2022**.
- [8] “Zéro émission nette | Nations Unies,” <https://www.un.org/fr/climatechange/net-zero-coalition>, **2022**.
- [9] Commission Européenne, *Le Pacte Vert Pour l’Europe*, COM(2019) 640 Final, Bruxelles, **2019**.
- [10] C. Defard, *Constructif* **2023**, *64*, 58–62.
- [11] Commission Européenne, *Ajustement à l’objectif 55*, COM(2021) 550 Final, Bruxelles, **2021**.
- [12] Toute l’Europe.eu, “Pacte vert européen : les dates clés,” <https://www.touteurope.eu/environnement/pacte-vert-europeen-les-dates-cles/>, **2022**.
- [13] Data Browser - Statistics | Eurostat - European Union, “Part de l’énergie provenant de sources renouvelables 2021,” https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg_ind_ren/default/map?lang=fr, **2023**.
- [14] O. Arthur, “Les énergies renouvelables dans l’UE,” <https://www.touteurope.eu/environnement/les-energies-renouvelables-dans-l-ue/>, **2023**.
- [15] D. Y. Shu, S. Deutz, B. A. Winter, N. Baumgärtner, L. Leenders, A. Bardow, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2023**, *178*, 113246.
- [16] N. Bahman, M. Al-Khalifa, S. Al Baharna, Z. Abdulmohsen, E. Khan, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2023**, *22*, 451–470.
- [17] F. Nocito, A. Dibenedetto, *Curr. Opin. Green Sustain.* **2020**, *21*, 34–43.
- [18] M. Flores-Flores, E. Luévano-Hipólito, L. M. Torres-Martínez, T.-O. Do, *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *227*, 90–97.

- [19] M. H. Al-Marzouqi, M. H. El-Naas, S. A. M. Marzouk, M. A. Al-Zarooni, N. Abdullatif, R. Faiz, *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *59*, 286–293.
- [20] S. A. M. Marzouk, M. H. Al-Marzouqi, M. H. El-Naas, N. Abdullatif, Z. M. Ismail, *J. Membr. Sci.* **2010**, *351*, 21–27.
- [21] M. Ibrahim, M. El-Naas, A. Benamor, S. Al-Sobhi, Z. Zhang, *Processes* **2019**, *7*, 115.
- [22] M. H. Ibrahim, M. H. El-Naas, R. Zevenhoven, S. A. Al-Sobhi, *Int. J. Greenh. Gas Control.* **2019**, *91*, 102819.
- [23] M. D. Aminu, S. A. Nabavi, C. A. Rochelle, V. Manovic, *Appl. Energy* **2017**, *208*, 1389–1419.
- [24] S. M. Jarvis, S. Samsatli, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *85*, 46–68.
- [25] A. D. N. Kamkeng, M. Wang, J. Hu, W. Du, F. Qian, *Chem. Eng. J* **2021**, *409*, 128138.
- [26] P. J. L. B. Williams, L. M. L. Laurens, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 554.
- [27] A. S. Hawkins, P. M. McTernan, H. Lian, R. M. Kelly, M. W. Adams, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2013**, *24*, 376–384.
- [28] D. R. Lovley, K. P. Nevin, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2013**, *24*, 385–390.
- [29] Y. Kathiraser, U. Oemar, E. T. Saw, Z. Li, S. Kawi, *Chem. Eng. J.* **2015**, *278*, 62–78.
- [30] W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 7651–7669.
- [31] R.P. Ye, J. Ding, W. Gong, M. D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C. K. Russell, Z. Xu, A. G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y.-G. Yao, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5698.
- [32] E. Alper, O. Yuksel Orhan, *Petroleum* **2017**, *3*, 109–126.
- [33] A. Azdarpour, M. Asadullah, E. Mohammadian, H. Hamidi, R. Junin, M. A. Karaei, *Chem. Eng. J.* **2015**, *279*, 615–630.
- [34] K. Malik, S. Singh, S. Basu, A. Verma, *WIREs Energy and Environment* **2017**, *6*, 1–17.
- [35] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, Y. Li, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700194.
- [36] R. Snoeckx, A. Bogaerts, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5805–5863.
- [37] G. Centi, E. A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1711–1731.
- [38] A. J. Martín, G. O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Green Chem.* **2015**, *17*, 5114–5130.
- [39] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742.
- [40] Y. Zheng, W. Zhang, Y. Li, J. Chen, B. Yu, J. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Nano Energy* **2017**, *40*, 512–539.
- [41] M. Younas, M. Rezakazemi, M. S. Arbab, J. Shah, W. U. Rehman, *Int. J. Hydrog. Energy.* **2022**, *47*, 11694–11724.
- [42] C. Guan, Y. Pan, T. Zhang, M. J. Ajitha, K. Huang, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 937–946.
- [43] C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3752–3760.
- [44] S. A. Al-Tamreh, M. H. Ibrahim, M. H. El-Naas, J. Vaes, D. Pant, A. Benamor, A. Amhamed, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3207–3220.
- [45] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2423–2436.

- [46] J. Amouroux, P. Siffert, J. Pierre Massué, S. Cavadias, B. Trujillo, K. Hashimoto, P. Rutberg, S. Dresvin, X. Wang, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int* **2014**, *24*, 295–304.
- [47] S. Liang, N. Altaf, L. Huang, Y. Gao, Q. Wang, *J. CO2 Util.* **2020**, *35*, 90–105.
- [48] E. Boutin, M. Robert, *Trends Chem.* **2021**, *3*, 359–372.
- [49] W. Zhang, Y. Hu, L. Ma, G. Zhu, Y. Wang, X. Xue, R. Chen, S. Yang, Z. Jin, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700275.
- [50] R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4631–4701.
- [51] E. Boutin, L. Merakeb, B. Ma, B. Boudy, M. Wang, J. Bonin, E. Anxolabéhère-Mallart, M. Robert, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5772–5809.
- [52] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99.
- [53] N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 761–796.
- [54] E. Portenkirchner, C. Enengl, S. Enengl, G. Hinterberger, S. Schlager, D. Apaydin, H. Neugebauer, G. Knör, N. S. Sariciftci, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1543–1548.
- [55] A. Gennaro, A. A. Isse, J.-M. Savéant, M.-G. Severin, E. Vianello, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7190–7196.
- [56] R. Parajuli, J. B. Gerken, K. Keyshar, I. Sullivan, N. Sivasankar, K. Teamey, S. S. Stahl, E. B. Cole, *Top Catal* **2015**, *58*, 57–66.
- [57] S.-F. Zhao, M. Horne, A. M. Bond, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23989–24001.
- [58] S. Zhang, Q. Fan, R. Xia, T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 255–264.
- [59] L. Rotundo, A. Barbero, C. Nervi, R. Gobetto, *Catalysts* **2022**, *12*, 1448.
- [60] D. Grammatico, A. J. Bagnall, L. Riccardi, M. Fontecave, B. Su, L. Billon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206399.
- [61] A. S. Varela, W. Ju, P. Strasser, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703614.
- [62] Z. Yang, J. Chen, Z. Liang, W. Xie, B. Zhao, L. He, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202201321.
- [63] M. Tian, S. Wu, Y. Hu, Z. Mu, Z. Li, Y. Hou, P. Xi, C.-H. Yan, *Nanoscale* **2023**, *15*, 4477–4487.
- [64] F. Yang, C. Jiang, M. Ma, F. Shu, X. Mao, W. Yu, J. Wang, Z. Zeng, S. Deng, *Chem. Eng. J.* **2020**, *400*, 125879.
- [65] D. Li, T. Liu, L. Huang, J. Wu, J. Li, L. Zhen, Y. Feng, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 18302–18309.
- [66] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. electroanal. chem.* **2006**, *594*, 1–19.
- [67] D. Raciti, C. Wang, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1545–1556.
- [68] C. Long, X. Li, J. Guo, Y. Shi, S. Liu, Z. Tang, *Small Methods* **2018**, 1800369.
- [69] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11235–11242.
- [70] A. M. Appel, M. L. Helm, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 630–633.
- [71] S. Meshitsuka, M. Ichikawa, K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 158–159.

- [72] B. J. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7361–7363.
- [73] M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1315–1316.
- [74] K. Hiratsuka, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Toshima, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 1137–1140.
- [75] K. Takahashi, K. Hiratsuka, S. Toshima, *Chem. Lett.* **1979**, 305–308.
- [76] S. Slater, J. H. Wagenknecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5367–5368.
- [77] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 328–330.
- [78] H. Ishida, K. Tanaka, T. Tanaka, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 405–406.
- [79] B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1414–1416.
- [80] F. P. A. Johnson, M. W. George, F. Hartl, J. J. Turner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3374–3387.
- [81] G. J. Stor, F. Hartl, J. W. M. van Outersterp, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, *14*, 1115–1131.
- [82] E. E. Benson, C. P. Kubiak, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7374–7376.
- [83] J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9283–9289.
- [84] C. W. Machan, M. D. Sampson, S. A. Chabolla, T. Dang, C. P. Kubiak, *Organometallics* **2014**, *33*, 4550–4559.
- [85] E. E. Benson, K. A. Grice, J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Polyhedron* **2013**, *58*, 229–234.
- [86] E. E. Benson, M. D. Sampson, K. A. Grice, J. M. Smieja, J. D. Froehlich, D. Friebe, J. A. Keith, E. A. Carter, A. Nilsson, C. P. Kubiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4841–4844.
- [87] S. I. Källäne, M. Van Gastel, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 7465–7474.
- [88] C. Riplinger, M. D. Sampson, A. M. Ritzmann, C. P. Kubiak, E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16285–16298.
- [89] M. D. Sampson, J. D. Froehlich, J. M. Smieja, E. E. Benson, I. D. Sharp, C. P. Kubiak, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3748–3755.
- [90] K. A. Grice, N. X. Gu, M. D. Sampson, C. P. Kubiak, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8498–8503.
- [91] J. A. Keith, K. A. Grice, C. P. Kubiak, E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15823–15829.
- [92] M. L. Clark, P. L. Cheung, M. Lessio, E. A. Carter, C. P. Kubiak, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2021–2029.
- [93] M. Boraghi, T. A. White, S. Pordel, H. Payne, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 13725–13734.
- [94] S. A. Chabolla, E. A. Dellamary, C. W. Machan, F. A. Tezcan, C. P. Kubiak, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 109–113.
- [95] M. Robert, C. Costentin, K. Daasbjerg, Royal Society of Chemistry (Great Britain), Eds., *Carbon Dioxide Electrochemistry: Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, Royal Society Of Chemistry, London, **2021**.

- [96] D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1213–1215.
- [97] K. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 901–904.
- [98] Hitoshi. Ishida, Koji. Tanaka, Toshio. Tanaka, *Organometallics* **1987**, *6*, 181–186.
- [99] H. Ishida, H. Tanaka, K. Tanaka, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 131–132.
- [100] H. Ishida, K. Fujiki, T. Ohba, K. Ohkubo, K. Tanaka, T. Terada, T. Tanaka, *J. Chem Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2155–2160.
- [101] S. Chardon-Noblat, M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, D. Zsoldos, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4410–4412.
- [102] M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *350*, 43–55.
- [103] M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 189–191.
- [104] S. Chardon-Noblat, G. H. Cripps, A. Deronzier, J. S. Field, S. Gouws, R. J. Haines, F. Southway, *Organometallics* **2001**, *20*, 1668–1675.
- [105] S. Chardon-Noblat, P. Da Costa, A. Deronzier, M. Haukka, T. A. Pakkanen, R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *490*, 62–69.
- [106] C. W. Machan, M. D. Sampson, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8564–8571.
- [107] M. R. Madsen, J. B. Jakobsen, M. H. Rønne, H. Liang, H. C. D. Hammershøj, P. Nørby, S. U. Pedersen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *Organometallics* **2020**, *39*, 1480–1490.
- [108] M. H. Rønne, D. Cho, M. R. Madsen, J. B. Jakobsen, S. Eom, É. Escoudé, H. C. D. Hammershøj, D. U. Nielsen, S. U. Pedersen, M.-H. Baik, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4265–4275.
- [109] C. Costentin, S. Drouet, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9023–9031.
- [110] M. Hammouche, D. Lexa, J. M. Savéant, M. Momenteau, *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1988**, *249*, 347–351.
- [111] M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8455–8466.
- [112] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19981–19985.
- [113] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1769–1776.
- [114] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5015–5016.
- [115] 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.
- [116] C. G. Margarit, N. G. Asimow, C. Costentin, D. G. Nocera, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 72–78.
- [117] S. Gu, A. N. Marianov, T. Lu, J. Zhong, *Chem. Eng. J* **2023**, *470*, 144249.
- [118] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, *Science* **2012**, *338*, 90–94.
- [119] C. Costentin, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11821–11829.

- [120] C. Costentin, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2014**, *111*, 14990–14994.
- [121] A. Sonea, K. L. Branch, J. J. Warren, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 3902–3912.
- [122] I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16639–16644.
- [123] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, A. Tatin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2015**, *112*, 6882–6886.
- [124] K. Kosugi, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22070–22074.
- [125] F. Franco, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6884–6946.
- [126] J. D. Blakemore, A. Gupta, J. J. Warren, B. S. Brunshwig, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18288–18291.
- [127] A. Zhanaidarova, S. C. Jones, E. Despagnet-Ayoub, B. R. Pimentel, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17270–17277.
- [128] D. Grammatico, H. N. Tran, Y. Li, S. Pugliese, L. Billon, B. Su, M. Fontecave, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 6418–6425.
- [129] D. Grammatico, P. Marcasuzaa, A. Viterisi, A. Bousquet, B.-L. Su, L. Billon, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 2279–2282.
- [130] N. Sonoyama, M. Kirii, T. Sakata, *Electrochem. commun.* **1999**, *1*, 213–216.
- [131] A. Maurin, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2492–2495.
- [132] J. Choi, P. Wagner, R. Jalili, J. Kim, D. R. MacFarlane, G. G. Wallace, D. L. Officer, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801280.
- [133] J. Choi, J. Kim, P. Wagner, S. Gambhir, R. Jalili, S. Byun, S. Sayyar, Y. M. Lee, D. R. MacFarlane, G. G. Wallace, D. L. Officer, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 747–755.
- [134] J. Choi, J. Kim, P. Wagner, J. Na, G. G. Wallace, D. L. Officer, Y. Yamauchi, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 14966–14974.
- [135] S. Oh, J. R. Gallagher, J. T. Miller, Y. Surendranath, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1820–1823.
- [136] C. Sun, L. Rotundo, C. Garino, L. Nencini, S. S. Yoon, R. Gobetto, C. Nervi, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3219–3229.
- [137] J. Willkomm, E. Bertin, M. Atwa, J.-B. Lin, V. Birss, W. E. Piers, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 2414–2418.
- [138] A. Maurin, M. Robert, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12084–12087.
- [139] Y. Shen, Y. Mu, D. Wang, C. Liu, P. L. Diaconescu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 28851–28878.
- [140] E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, Y. Naruta, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7140–7150.
- [141] P. Denisevich, H. D. Abruna, C. R. Leidner, T. J. Meyer, R. W. Murray, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2153–2161.

- [142] B. J. McNicholas, J. D. Blakemore, A. B. Chang, C. M. Bates, W. W. Kramer, R. H. Grubbs, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11160–11163.
- [143] S. Sato, B. J. McNicholas, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4440–4443.
- [144] T. R. O’Toole, L. D. Margerum, T. D. Westmoreland, W. J. Vining, R. W. Murray, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1416–1417.
- [145] T. R. O’Toole, B. P. Sullivan, M. R.-M. Bruce, L. D. Margerum, R. W. Murray, T. J. Meyer, *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1989**, *259*, 217–239.
- [146] C. R. Cabrera, H. D. Abruña, *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1986**, *209*, 101–107.
- [147] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 831–839.
- [148] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1986**, *207*, 315–321.
- [149] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 381–391.
- [150] E. Portenkirchner, K. Oppelt, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, H. Neugebauer, G. Knör, N. S. Sariciftci, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 19–25.
- [151] E. Portenkirchner, J. Gasiorowski, K. Oppelt, S. Schlager, C. Schwarzinger, H. Neugebauer, G. Knör, N. S. Sariciftci, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1790–1796.
- [152] C. Sun, S. Prosperini, P. Quagliotto, G. Viscardi, S. S. Yoon, R. Gobetto, C. Nervi, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14678–14688.
- [153] X. M. Hu, Z. Salmi, M. Lillethorup, E. B. Pedersen, M. Robert, S. U. Pedersen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5864–5867.
- [154] 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.
- [155] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445–13454.
- [156] R. Huang, Y. Peng, C. Wang, Z. Shi, W. Lin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4358–4362.
- [157] L. Ye, J. Liu, Y. Gao, C. Gong, M. Addicoat, T. Heine, C. Wöll, L. Sun, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15320–15326.
- [158] E. M. Johnson, R. Haiges, S. C. Marinescu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 37919–37927.
- [159] D. A. Popov, J. M. Luna, N. M. Orchanian, R. Haiges, C. A. Downes, S. C. Marinescu, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 17450–17460.
- [160] I. Hod, M. D. Sampson, P. Deria, C. P. Kubiak, O. K. Farha, J. T. Hupp, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6302–6309.
- [161] B.-X. Dong, S.-L. Qian, F.-Y. Bu, Y.-C. Wu, L.-G. Feng, Y.-L. Teng, W.-L. Liu, Z.-W. Li, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 4662–4669.
- [162] P. L. Cheung, S. K. Lee, C. P. Kubiak, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1908–1919.
- [163] P. T. Smith, B. P. Benke, Z. Cao, Y. Kim, E. M. Nichols, K. Kim, C. J. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9684–9688.

- [164] Y. R. Wang, Q. Huang, C.-T. He, Y. Chen, J. Liu, F.-C. Shen, Y.-Q. Lan, *Nat Commun* **2018**, *9*, 4466.
- [165] H. Dong, M. Lu, Y. Wang, H.-L. Tang, D. Wu, X. Sun, F.-M. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, *303*, 120897.
- [166] M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2961–2967.
- [167] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 339–371.
- [168] M. N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5973–5979.
- [169] S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, D. Zsoldos, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 253–260.
- [170] S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 207–227.
- [171] S. Chardon-Noblat, A. Pellissier, G. Cripps, A. Deronzier, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *597*, 28–38.
- [172] J. M. Lehn, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 157–173.
- [173] Y. Kuramochi, J. Itabashi, K. Fukaya, A. Enomoto, M. Yoshida, H. Ishida, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3063–3074.
- [174] Y. Kuramochi, K. Fukaya, M. Yoshida, H. Ishida, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10049–10060.
- [175] Y. Kuramochi, J. Itabashi, M. Toyama, H. Ishida, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 314–322.
- [176] K. Maeda, K. Sekizawa, O. Ishitani, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10127–10129.
- [177] K. Maeda, R. Kuriki, O. Ishitani, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 182–184.
- [178] R. Kuriki, O. Ishitani, K. Maeda, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6011–6018.
- [179] R. Kuriki, M. Yamamoto, K. Higuchi, Y. Yamamoto, M. Akatsuka, D. Lu, S. Yagi, T. Yoshida, O. Ishitani, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4867–4871.
- [180] K. Maeda, D. An, R. Kuriki, D. Lu, O. Ishitani, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 1806–1812.
- [181] K. Shibata, K. Kato, C. Tsounis, T. Kanazawa, D. Lu, S. Nozawa, A. Yamakata, O. Ishitani, K. Maeda, *Sol. RRL* **2020**, *4*, 1900461.
- [182] K. Sekizawa, S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1405–1416.
- [183] D. Sun, Y. Gao, J. Fu, X. Zeng, Z. Chen, Z. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2645–2648.
- [184] A. Nakada, R. Miyakawa, R. Itagaki, K. Kato, C. Takashima, A. Saeki, A. Yamakata, R. Abe, H. Nakai, H.-C. Chang, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 19821–19828.
- [185] L. Wang, L. Wang, S. Yuan, L. Song, H. Ren, Y. Xu, M. He, Y. Zhang, H. Wang, Y. Huang, T. Wei, J. Zhang, Y. Himeda, Z. Fan, *Appl. Catal. B: Environ.* **2023**, *322*, 122097.
- [186] C. I. Ezeh, M. Tomatis, X. Yang, J. He, C. Sun, *Ultrason Sonochem.* **2018**, *40*, 341–352.

- [187] S. Ishihara, P. Sahoo, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, J. Labuta, J. P. Hill, K. Ariga, K. Watanabe, Y. Yamauchi, S. Suehara, N. Iyi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18040–18043.
- [188] Y. Liu, H. Wu, L. Min, S. Song, L. Yang, Y. Ren, Y. Wu, R. Zhao, H. Wang, Z. Jiang, *J. Membr. Sci.* **2020**, *598*, 117663.
- [189] C. Taviot-Guého, V. Prévot, C. Forano, G. Renaudin, C. Mousty, F. Leroux, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1703868.
- [190] F. Bergaya, G. Lagaly, Eds. , *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, **2013**.
- [191] G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1031-1058.
- [192] D. Tonelli, I. Gualandi, E. Musella, E. Scavetta, *Nanomaterials* **2021**, *11*, 725.
- [193] H. Chen, P. Zhang, R. Xie, Y. Xiong, C. Jia, Y. Fu, P. Song, L. Chen, Y. Zhang, T. Liao, *Adv Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2101165.
- [194] H. Boumeriame, E. S. Da Silva, A. S. Cherevan, T. Chafik, J. L. Faria, D. Eder, *J. Energy Chem.* **2022**, *64*, 406–431.
- [195] Z. Bi, R. Guo, X. Hu, J. Wang, X. Chen, W. Pan, *Nanoscale* **2022**, *14*, 3367–3386.
- [196] L. Santamaría, S. A. Korili, A. Gil, *Chem. Eng. J.* **2023**, *455*, 140551.
- [197] M. Zubair, M. Daud, G. McKay, F. Shehzad, M. A. Al-Harhi, *Appl Clay Sci* **2017**, *143*, 279–292.
- [198] C. Mousty, F. Leroux, *Recent Pat Nanotechnol.* **2012**, *6*, 174–192.
- [199] V. Prevot, Y. Tokudome, *J Mater Sci* **2017**, *52*, 11229–11250.
- [200] C. Taviot-Guého, M. Halma, K. Charradi, C. Forano, C. Mousty, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1898–1905.
- [201] C. Mousty, V. Prévot, *Anal Bioanal Chem* **2013**, *405*, 3513–3523.
- [202] R. Bourzami, S. Eyele-Mezui, E. Delahaye, M. Drillon, P. Rabu, N. Parizel, S. Choua, P. Turek, G. Rogez, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1184–1194.
- [203] É. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, C. Leuvrey, P. Rabu, G. Rogez, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10577-10580.
- [204] S. Eyele-Mezui, P. Vialat, C. Higy, R. Bourzami, C. Leuvrey, N. Parizel, P. Turek, P. Rabu, G. Rogez, C. Mousty, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13335–13342.

CHAPITRE II



Partie 1 :

*Etude des propriétés électrochimiques
en solution de complexes de rhénium
carbonyle bipyridine fonctionnalisées
par des groupes ester*



I. Introduction

Pour rappel, dans notre projet de recherche nous souhaitons immobiliser des complexes moléculaires, catalyseurs de l'ERCO₂ dans un LSH/LDH (cf. Chapitre I). Le candidat choisi pour cette étude, est le complexe **Re-bpy**. Ce complexe a fait l'objet de nombreuses études depuis que Lehn et son équipe ont publié ses propriétés électrocatalytiques en 1984.^[1] C'est un catalyseur sélectif vis-à-vis de la RRCO₂ en CO par voies électro- et aussi photochimique.^[2] Puisque nous avons souhaité intercaler ce complexe dans les LOH, il était indispensable de modifier le ligand bpy par des fonctions anioniques. Dans un premier temps, nous avons choisi des groupes carboxylates, pour substituer en positions 4,4' et 5,5' la bpy et nous avons synthétisé deux complexes : [Re(4,4'-bpy(COOH)₂)(CO)₃Cl] et [Re(5,5'-bpy(COOH)₂)(CO)₃Cl]. Si l'on regarde la représentation schématique 3D des LOH (cf. Figure 32 et 33 du Chapitre I), l'intercalation d'un complexe semble plus favorable lorsque les groupements d'accroches sur la bpy sont positionnés en 5,5'. Nous avons focalisé notre première étude électrochimique sur des complexes de Re avec une bpy substituée en positions 5,5' ; ensuite nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus avec les complexes de la bpy substituée en positions 4,4'. À savoir que cette étude a fait l'objet d'un article scientifique publié.^[3]

Nous avons étudié en détail les propriétés électrochimiques et catalytiques des complexes [Re(5,5'bpy(COOMe)₂)(CO)₃(CH₃CN)](PF₆) et [Re(5,5'bpy(COOMe)₂)(CO)₃Cl] (**ReL1-CH₃CN** et **ReL1** ; Figure 1), deux complexes solubles en milieux électrolytiques organiques, comportant des bpy avec des fonctions ester modèles, dans le but d'imiter la fonction carboxylate permettant l'ancrage dans un matériau LOH. Par ailleurs, nous avons synthétisé et étudié les complexes [Re(5,5'bpy(CH₂(PO(OEt)₂)₂)(CO)₃Cl] et [Re(4,4'bpy(CH₂(PO(OEt)₂)₂)(CO)₃Cl], (**ReL2**, **ReL4**; Figure 1) substitués par des groupes alkyles ester phosphoniques, non conjugués à la bpy, modèles d'un autre groupement d'accroches possible, le phosphonate. Finalement, [Re(5,5'bpy(PhCOOMe)₂)(CO)₃Cl] (**ReL5**) et [Re(5,5'Mebpy(CH₂COOEt)(CH₃)(CO)₃Cl] (**ReL6**) ont été étudiés. Les ligands (**L1** à **L6**) ainsi que leurs complexes respectifs sont présentés dans la Figure 1. À part **ReL1**, **ReL2** et **ReL6**, qui sont de nouveaux complexes, ils ont été synthétisés en s'inspirant de procédures déjà décrites dans la littérature, leurs synthèses sont détaillées plus loin dans ce chapitre.

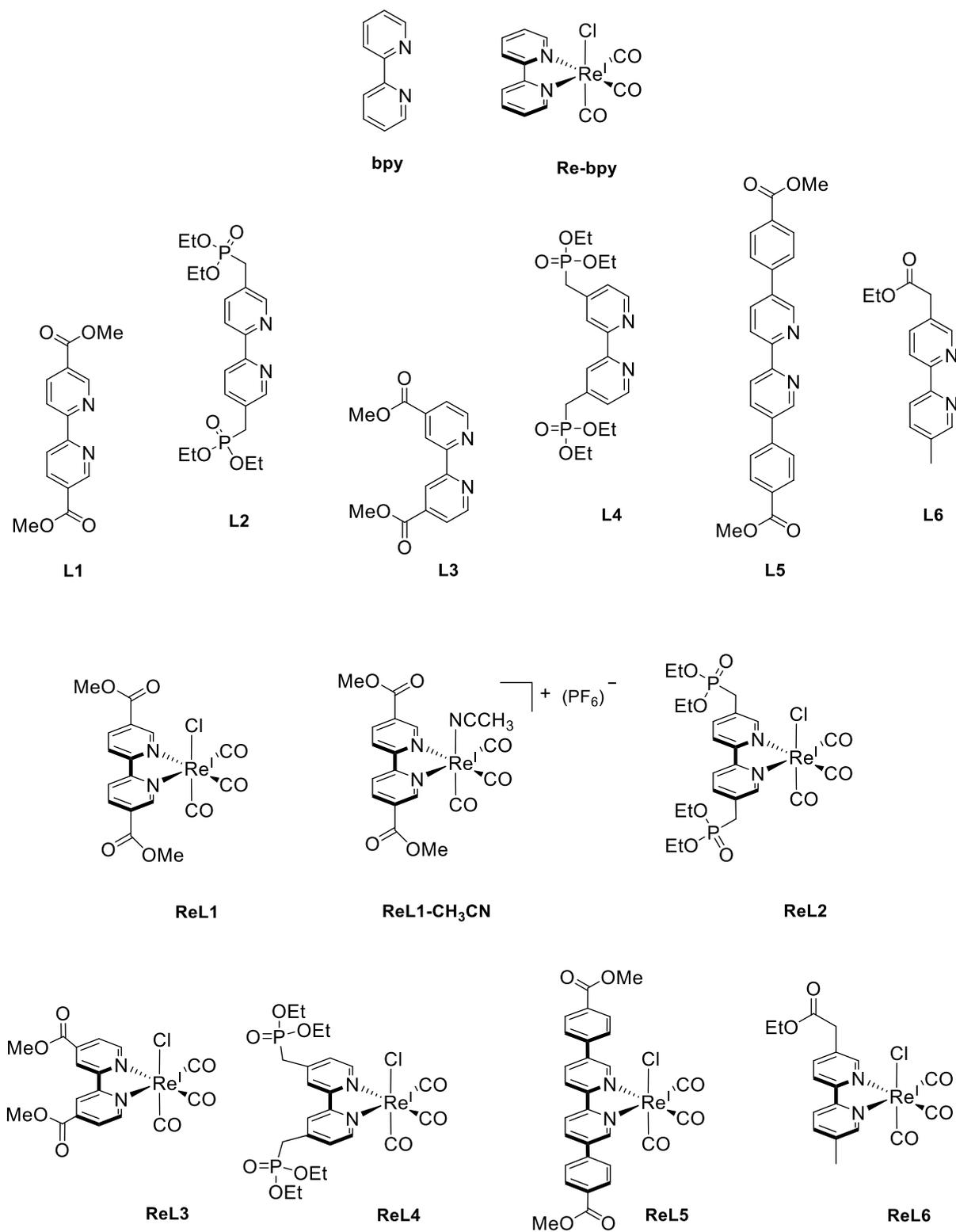


Figure 1 : Ligands et complexes décrits dans ce chapitre II, partie 1.

Lorsque nous avons initié cette étude analytique, aucune des études précédentes relatives aux complexes $[\text{Re}(4,4'\text{-bpy}(\text{COOR})_2)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ ou Et) ne s'était penchée en détail sur leurs caractéristiques électrochimiques et électrocatalytiques.^[4-7] Seules deux publications rapportaient leurs propriétés physicochimiques et leurs potentiels redox.^[5,6] Parallèlement à notre travail, Boraghi et al. ont mené des études sur les propriétés catalytiques des complexes de rhénium comportant divers groupements substituants (donneurs et attracteurs) en position 4,4' de la bpy.^[8] La fonction phosphonate, conjuguée ou non au ligand bpy, a été utilisée dans des complexes pour fonctionnaliser des matériaux pour des applications en photo(électro)catalyse, là aussi les études des propriétés électrochimiques détaillées n'étaient pas décrites.^[9,10]

Dans ce qui suit, sans mention particulière, toutes les espèces étudiées sont caractérisées par VC et les potentiels sont mesurés par rapport à une référence Ag/AgNO_3 , sous argon (Ar), en solution dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ et sur GC ($d = 3 \text{ mm}$) à une vitesse de balayage de $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Les spectres UV-Vis sont enregistrés *in-situ* pendant les électrolyses exhaustives avec une sonde optique en quartz (parcours optique $l = 1 \text{ mm}$) plongée dans la solution, et les spectres IR sont obtenus *ex-situ* en solution à l'aide d'une cellule équipée de fenêtres en KBr (cf. partie expérimentale). Toutes les mesures sont faites en BAG sous atmosphère inerte d'Ar.

II. Étude des propriétés redox du ligand **L1** et des complexes correspondants : **ReL1-CH₃CN** et **ReL1**

Comme évoqué précédemment nous avons étudié deux nouveaux complexes tris carbonyle de rhénium (**ReL1-CH₃CN** et **ReL1**). Nous avons commencé cette étude par l'analyse détaillée des propriétés redox du ligand **L1** (Figure 2).

II.1. Synthèse, propriétés redox et électrocatalytiques de **L1**

II.1.a. *Synthèse de **L1***

L1 est un ligand connu ^[11] que nous avons synthétisé en deux étapes, en suivant deux réactions décrites dans la littérature. La première étape consiste à oxyder les deux méthyles de la 5,5'-diméthyle-2,2'-bipyridine (5,5'bpyMe ; produit commercial) avec du trioxyde de

chrome dans l'acide orthopériodique (H_5IO_6) pour générer deux fonctions acides carboxyliques ^[12] qui ont ensuite été estérifiées avec du méthanol en présence d'acide sulfurique (97 %) pour générer le ligand **L1** avec un rendement quasi quantitatif.^[13]

II.1.b. Propriétés redox de L1

La courbe de VC de **L1** (Figure 2.A) montre deux systèmes redox réversibles en réduction, attribués à deux réductions mono-électroniques conduisant à la formation successive d'une espèce radical anionique **L1^{•-}** et dianionique **L1²⁻** (Eq. 1 et 2). Les potentiels standards mesurés sur la courbe sont respectivement $E_1^0 = -1.75 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 84 \text{ mV}$) et $E_2^0 = -2.06 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 70 \text{ mV}$; Figure 2.A). Au-delà de ces potentiels, aucun signal n'a été observé. En oxydation, aucun système redox n'est observé en balayant les potentiels jusqu'à + 1.50 V.



Nous avons réalisé des études de spectroélectrochimie (SEC : UV-Vis in-situ couplée à l'électrochimie) et de la spectroscopie infrarouge (IR) ex-situ dans le but de caractériser les espèces électrogénérées.

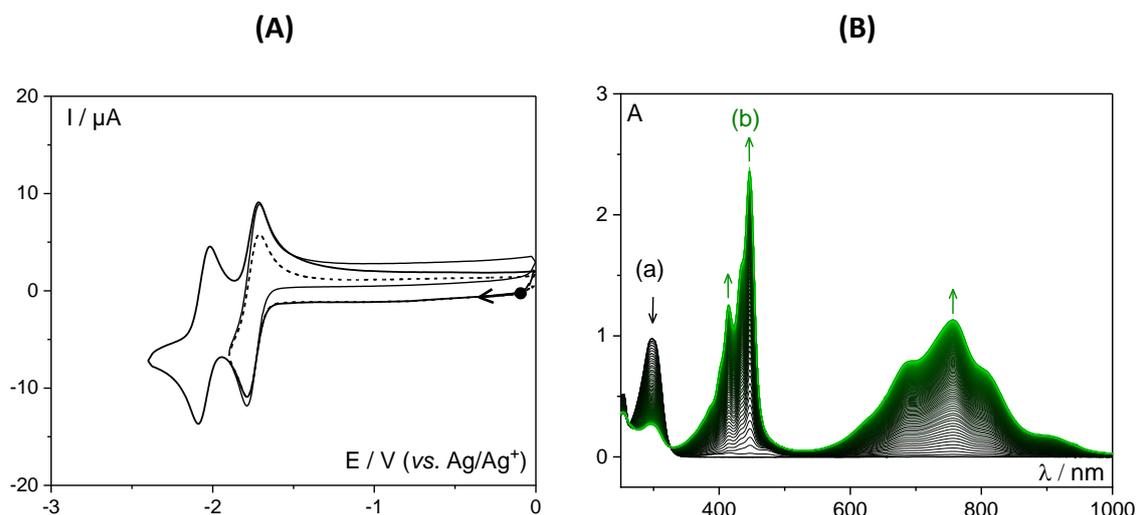


Figure 2 : (A) Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6 + 0.5 \text{ mM}$ de **L1** sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sous Ar ; (B) évolution du spectre d'absorption UV-Vis de (a) **L1** en (b) **L1^{•-}** au cours de l'électrolyse exhaustive à $E_{app} = -1.80 \text{ V}$.

L'espèce mono-réduite (**L1**^{•-}) a été obtenue quantitativement par réduction exhaustive de **L1** en solution (1 mole d'e⁻ par mole de complexes) à un potentiel appliqué ($E_{app} = -1.80$ V) sur une électrode de travail (ET) en feutre de carbone de surface apparente, $S_{app} = 0.39$ cm³). La solution initialement incolore devient verte et sa formation est caractérisée par un suivi de son absorption UV-Vis (Figure 2.B). À la fin de l'électrolyse, le spectre d'absorption UV-Vis montre plusieurs bandes d'absorption localisées dans le visible, caractéristiques de **L1**^{•-} (Tableau 1), qui ont pu être attribuées par analogie à une précédente étude de Creutz en 1982 réalisée sur la bpy.^[14] La bande large, centrée à 755 nm, est due à un transfert de charges π - π^* , elle est responsable de la couleur de **L1**^{•-}. Deux autres bandes fines, à plus faibles longueurs d'onde ($\lambda_{max} = 415$ et 446 nm avec un épaulement (*shoulder* = sh) à 433 nm, caractérisent des transitions π^* - π^* .

Tableau 1 : Caractéristiques des bandes d'absorption UV-Vis et des bandes de vibrations IR de **L1** en solution dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆.

| Composés | λ_{max} (nm) | ν (cm ⁻¹) |
|-------------------------|---|---------------------------|
| L1 | 299 | 1731 |
| L1 ^{•-} | 297, 415, 433 (sh), 446, 685, 755, 806, 909 | 1653, 1572 |
| L1 ²⁻ | 487, 520 | 1572 |

La courbe de VC de la Figure 3.A-b indique que **L1**^{•-} est obtenu quantitativement et qu'il peut être réduit en **L1**²⁻ (Eq. 2) et oxydé réversiblement au balayage retour pour régénérer **L1**^{•-} puis **L1**. La seconde réduction exhaustive à $E_{app} = -2.30$ V est également accompagnée d'un changement de couleur, de vert à rouge (Figure 3.C). La courbe de VC de la Figure 3.B-c montre en oxydation deux systèmes redox réversibles propre à **L1**²⁻, qui est suffisamment stable en condition inerte (≈ 30 min) pour être caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-Vis (spectre rouge Figure 3.C-c pointillés). On observe un déplacement bathochrome des bandes π^* - π^* , comparé à **L1**^{•-} et une augmentation de leurs intensités. En parallèle, la large bande entre 550 et 1000 nm disparaît. Ce changement est dû à l'augmentation de la densité électronique localisée sur les fonctions esters substituant la bpy. Cette attribution s'appuie également sur les spectres IR des trois espèces **L1**, **L1**^{•-} et **L1**²⁻ (Figure 3.D).

On observe les bandes de vibrations $\nu_{C=O}$ de la fonction C(O)OMe du ligand **L1**, à différentes énergies, en fonction de son état de réduction (1729 (**L1**), 1652 et 1572 (**L1^{•-}**) et 1567 cm^{-1} (**L1²⁻**)). La Figure 4.A résume le mécanisme de réduction de **L1** en condition inerte d'après nos analyses.

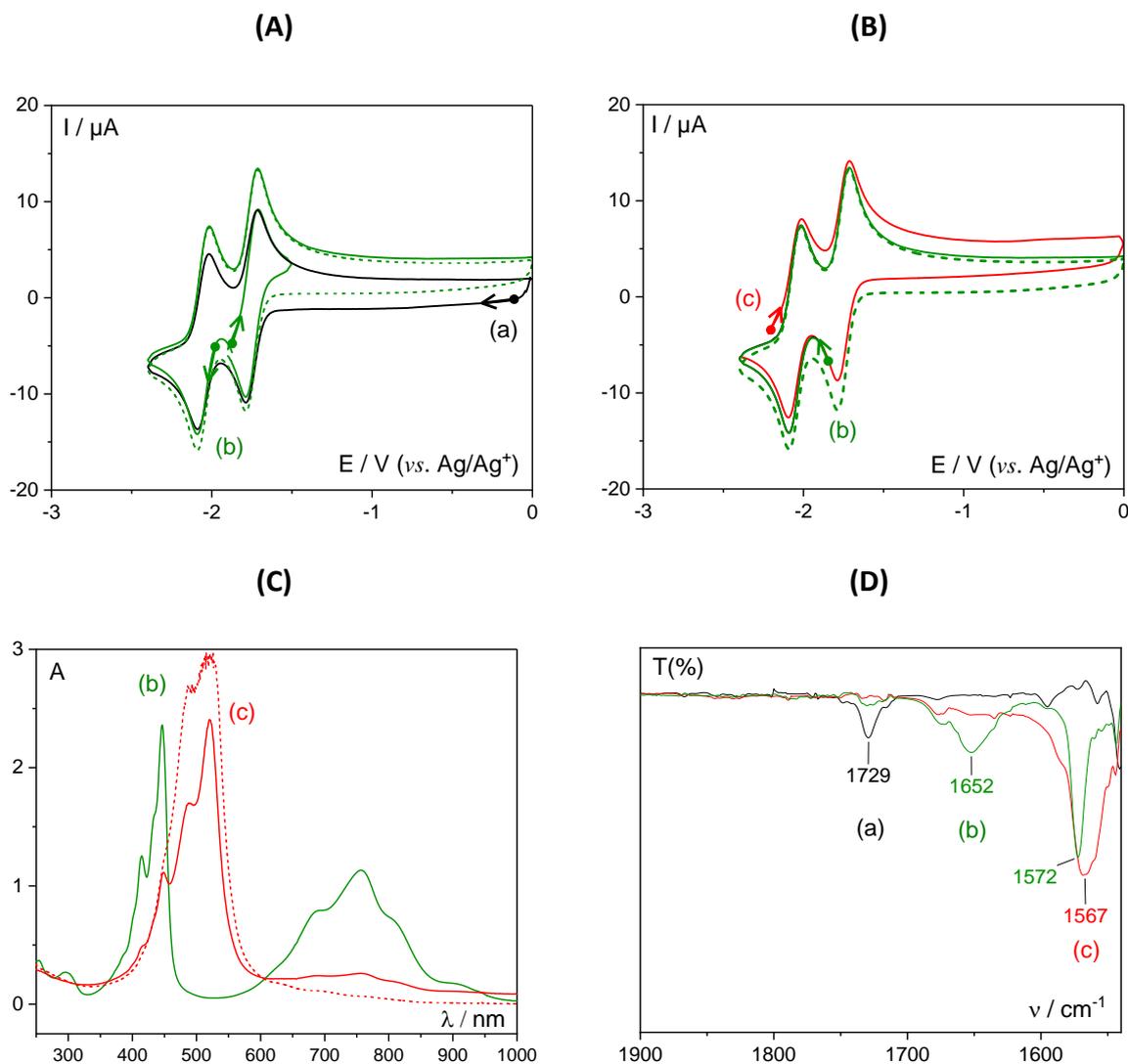


Figure 3 : 0.5 mM dans CH_3CN + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ de (a) **L1**, (b) **L1^{•-}** (après $E_{app} = -1.80$ V) et de (c) **L1²⁻** (après $E_{app} = -2.30$ V); (A) et (B) courbes de VC sur GC (3 mm) à $\nu = 100$ mV s^{-1} ; (pointillés : 2^{ème} cycle) (C) spectres d'absorption UV-Vis correspondants (pointillés : à la fin de l'électrolyse, traits pleins rouges : en cours d'électrolyse à $E_{app} = -2.30$ V); (D) spectres IR correspondants.

Pour compléter et mettre en évidence la réversibilité chimique des réactions associées aux transferts d'électrons, nous avons réalisé une oxydation exhaustive de **L1²⁻** à -1.00 V (2 moles d'électrons par mole de **L1**). La solution rouge devient à nouveau incolore et le complexe initial

a été obtenu quasi quantitativement, via l'intermédiaire $L1^{\bullet-}$ dont on observe le spectre d'absorption au cours de l'électrolyse (Figure 4.B).

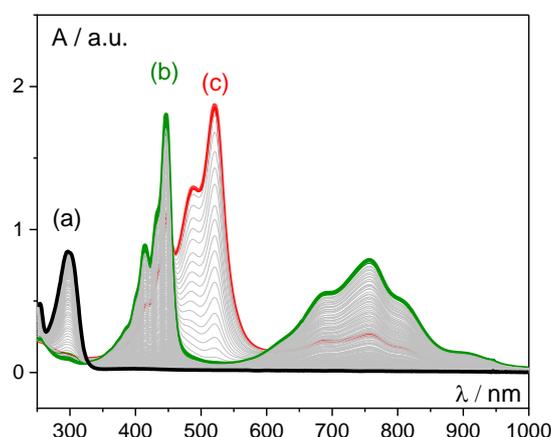
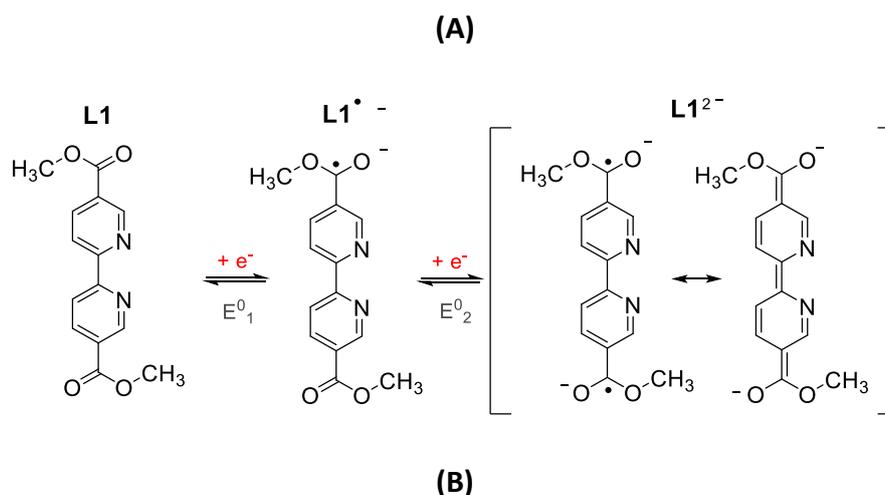


Figure 4 : (A) Schéma des deux étapes de réduction de **L1** en $L1^{\bullet-}$ et $L1^{2-}$; (B) évolution du spectre d'absorption UV-Vis de $L1^{2-}$ (c) en $L1^{\bullet-}$ (b) et en **L1** (a) au cours de l'électrolyse exhaustive oxydative à $E_{app} = -1.00$ V.

II.1.c. Propriétés électrocatalytiques de **L1**

Nous avons étudié les propriétés de **L1** en solution par VC en présence de CO_2 . Comme on peut le voir sur la Figure 5, la courbe (b) de VC de **L1** est modifiée en présence de CO_2 . Les potentiels du 1^{er} système redox (Figure 5.A-b) sont déplacés vers des potentiels moins négatifs ($E_{pc} = -1.73$ V et $E_{pa} = -1.28$ V et l'allure de la courbe change, le système redox devient irréversible ($\Delta E_p = 450$ mV)). Ce changement est dû à une réaction chimique de l'espèce initiale (**L1**) en solution sous CO_2 . En continuant le balayage de potentiels, un pic intense apparaît à -2.10 V (Figure 5.B-b), caractéristique d'un courant catalytique de réduction du CO_2 .

Les courbes de VC de la solution électrolytique en présence de CO_2 et en l'absence de **L1** sont représentés par la courbe (c) de la Figure 5.B.

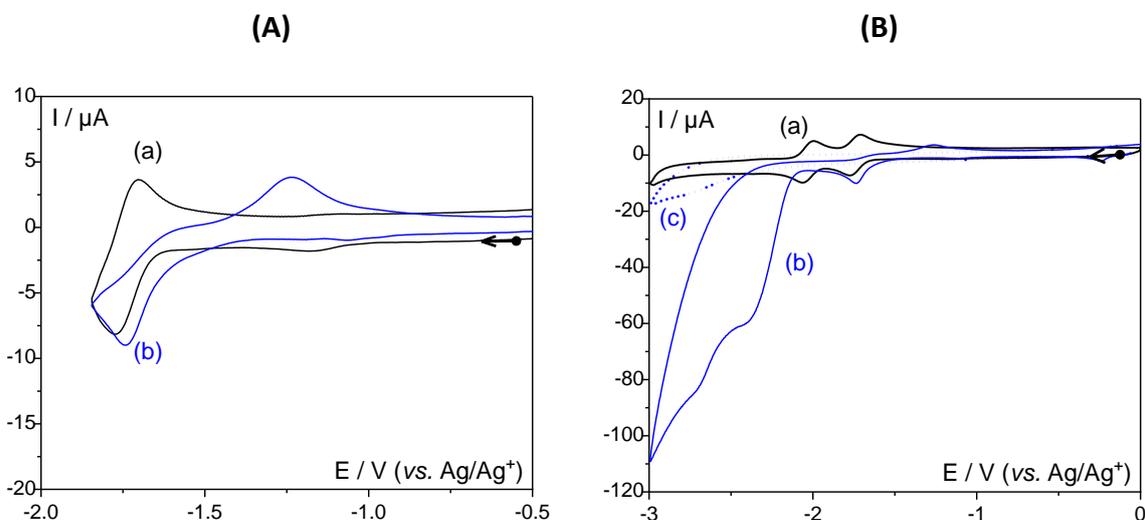


Figure 5 : Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6 + 0.5 \text{ mM}$ de **L1** sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (a) sous **Ar**, (b) sous CO_2 et (c) en pointillés : réduction du CO_2 sur GC sans complexe ; potentiels entre (A) 0 et - 1.85 V et (B) entre 0 et - 3 V.

Ce comportement pourrait s'expliquer par des interactions acido-basiques de type Lewis avec **L1** (Figure 6). En effet, il a déjà été montré par Gennaro et al. en 1996,^[15] que des radicaux anions d'aromatiques portant des fonctions nitriles et esters pouvaient réduire électrochimiquement le CO_2 en oxalate dans un milieu aprotique, et que l'interaction entre les espèces radical anion et le CO_2 n'était pas qu'un simple transfert d'électrons (TE) par sphère externe, une addition nucléophile entre le radical anion et le carbone du CO_2 avait été mise en évidence.^[15]

Bien que la réaction entre **L1** et une molécule de CO_2 soit rapide lors du balayage en réduction, au balayage retour en oxydation ce n'est pas le cas puisqu'on observe un $\Delta E_p = 450 \text{ mV}$. Cette différence de potentiel traduit un TE lent apparent pour oxyder $\{\text{CO}_2^- \text{L1}^{0/\bullet-}\}$ en une espèce différente de **L1** à -1.28 V. Cette réaction chimique couplée conduisant à une addition réductive du CO_2 , pourrait s'apparenter par exemple à celle mise en œuvre avec des dérivés de quinones pour le piégeage/stockage électrochimique réversible du CO_2 (CCS).^[16–18]

Dans cette première partie, les propriétés électrochimiques sous argon et sous CO_2 du ligand **L1** ont été décrites. Dans la partie suivante, ces résultats ont été utilisés pour la compréhension des propriétés électrochimiques et catalytiques de **ReL1** et **ReL1-CH₃CN**.

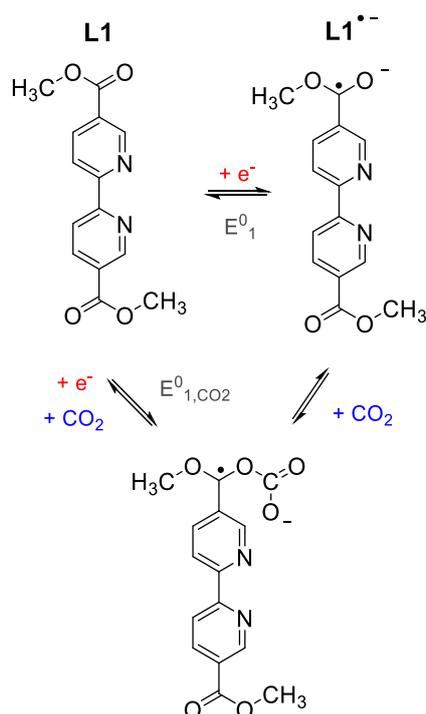


Figure 6 : Schéma des deux étapes de réduction de **L1** en **L1^{•-}** en présence de CO₂.

II.2. Synthèses et études des propriétés électrochimiques de ReL1-CH₃CN et ReL1.

II.2.a. Synthèses de *ReL1-CH₃CN* et *ReL1*

Le complexe **ReL1** a été obtenu en portant à reflux, en conditions inertes, Re(CO)₅Cl et **L1** en quantités stœchiométriques, dans MeOH pendant 24 h, comme décrit pour la complexation de l'acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique.^[19] La substitution du ligand chloro par l'acétonitrile a été réalisée selon une synthèse publiée, avec quelques modifications.^[4] La réaction consiste à ajouter une quantité de trifluorométhane-sulfonate d'argent (AgOTf), équivalente mole à mole à la quantité du complexe **ReL1**. Elle génère un précipité blanc (AgCl), éliminé par filtration, et une solution qui contient l'espèce [Re^I(**L1**)(CO)₃(CH₃CN)](OTf). La deuxième étape est un échange du contre-ion OTf⁻ par PF₆⁻ par ajout de NH₄PF₆ pour obtenir [Re^I(**L1**)(CO)₃(CH₃CN)](PF₆) (**ReL1-CH₃CN**). Les rendements de ces deux réactions ont été de 98 et 60 %, respectivement.

II.2.b. Propriétés redox de ReL1-CH₃CN

La courbe de VC du complexe **ReL1-CH₃CN** (Figure 7) montre en oxydation un système redox réversible à $E_3^0 = +1.54$ V ($\Delta E_p = 90$ mV) caractéristique de l'oxydation Re^{II/I} (Eq.3).^[20]

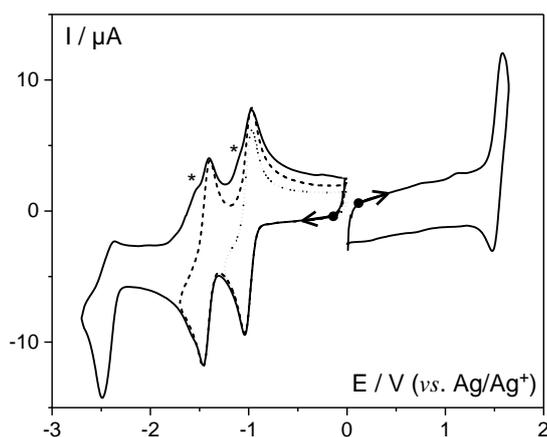
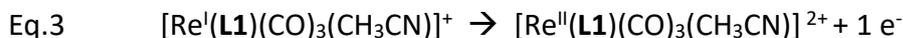
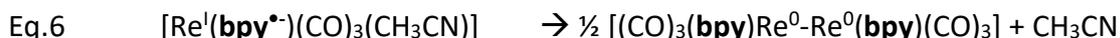
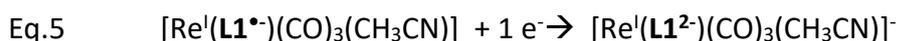
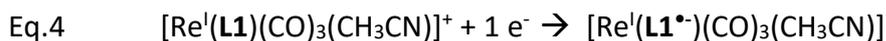


Figure 7 : Courbes de VC dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ + 0.5 mM de **ReL1-CH₃CN** sur GC 3 mm à $v = 100$ mV s⁻¹, sous Ar.

En réduction, il y a tout d'abord deux systèmes redox réversibles (courbe en pointillés) : $E_4^0 = -1.01$ V ($\Delta E_p = 70$ mV) et $E_5^0 = -1.44$ V ($\Delta E_p = 60$ mV) puis, à un potentiel plus négatif, une troisième vague quasi irréversible avec un pic cathodique à -2.49 V (E_{pc}). Si les deux premiers systèmes de réduction sont comparés avec ceux de **L1** (Figure 2.A), on note un déplacement de $E_4^0 - E_1^0 = +0.75$ V et $E_5^0 - E_2^0 = +0.62$ V qui met en évidence que **L1** est coordonné au centre métallique Re(I) et indique une stabilisation des formes réduites de **L1** quand il est coordonné dans le complexe (**ReL1-CH₃CN**; Eq.4-5).

Dans la littérature, il est indiqué qu'à l'échelle de temps de la VC la première réduction du complexe $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ est localisée sur le ligand bpy. En revanche, après réduction exhaustive à un e⁻, le complexe réduit conduit à la formation du dimère, $[(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Re}^0-\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})_3]$, suite à un TE de la bpy vers le métal (Eq.6).^[21] Dans le cas présent, au cours de la réduction exhaustive à 1 e⁻ de **ReL1-CH₃CN** à $E_{app} = -1.10$ V, la formation du dimère $[(\text{CO})_3(\mathbf{L1})\text{Re}^0-\text{Re}^0(\mathbf{L1})(\text{CO})_3]$ n'a pas été observée. Le produit obtenu quantitativement montre une vague d'oxydation à un électron à E_4^0 (Figure 8.A).



Si le dimère avait été produit, un pic d'oxydation à un potentiel moins négatif que le E_{pa} de $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}^{\bullet-}$ aurait été observé sur la courbe de VC (Figure 8.A-b) par analogie avec le complexe équivalent de la bpy.^[22] Par ailleurs, le spectre d'absorption UV-Vis de $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}^{\bullet-}$ (spectre Figure 8.B-b) montre la croissance d'une bande large centrée à 626 nm, hors un dimère tel que $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$, présente deux bandes d'absorption caractéristiques entre 500 et 800 nm attribuées au transfert de charges Re^0-Re^0 (TC ; Tableau 2).^[23] Ces observations sont en accord avec la formation quasi quantitative de $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}^{\bullet-}$ (Eq.4).

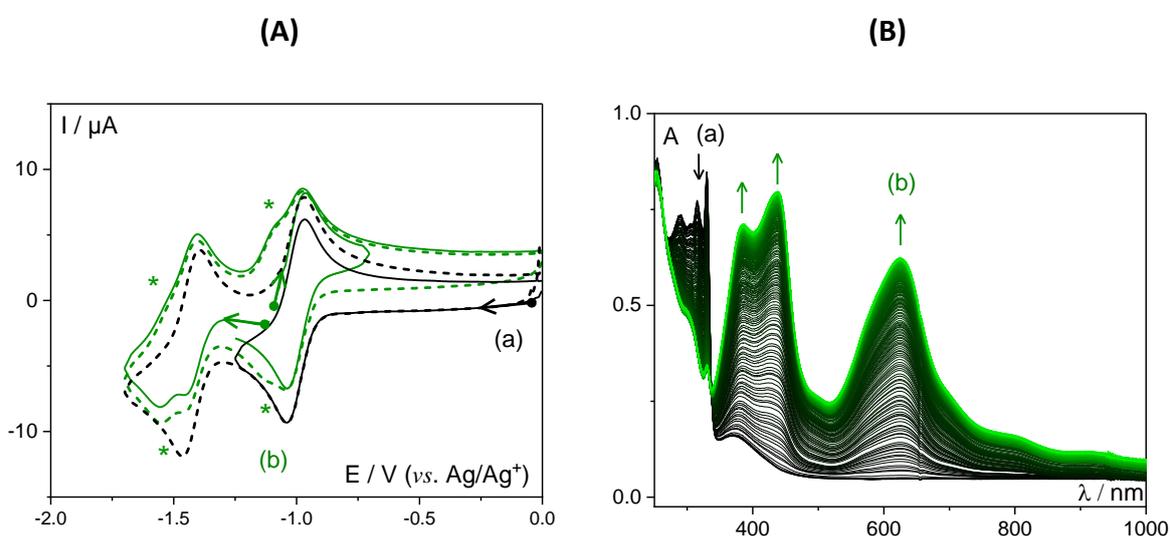
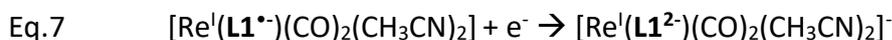


Figure 8 : 0.5 mM dans CH_3CN + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ de (a) $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}$, (b) $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}^{\bullet-}$ (après $E_{app} = -1.10$ V) ; (A) courbes de VC sur GC (3 mm) à $v = 100$ mV s^{-1} , sous Ar (pointillés : 2^{ème} cycle) ; (B) évolution du spectre d'absorption UV-Vis au cours de l'électrolyse exhaustive à $E_{app} = -1.10$ V.

Il est important de noter que la courbe de VC de $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}^{\bullet-}$ en réduction montre la présence d'un nouveau complexe à l'interface de l'électrode (astérisques Figure 8.A-b). Cette espèce a été identifiée comme étant le complexe bis-carbonyle $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{L1}^{\bullet-})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ issu d'une réaction de mono-décarbonylation il se réduit réversiblement (Eq.7) à un potentiel plus cathodique de 110 mV par rapport au E_{pc} du complexe $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}^{\bullet-}$. L'intensité des nouveaux systèmes redox réversibles sont en accord avec une réaction de décooordination partielle d'un ligand CO. Ces changements de propriétés redox pour des réactions de décarbonylation par voie photochimique, ont déjà été observés pour $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}]$ (X = Cl

et CH₃CN).^[24] Si on revient sur la courbe de VC initiale de **ReL1-CH₃CN** Figure 7, on peut observer les systèmes redox de l'espèce mono-décarbonylée (astérisques) à condition de balayer le potentiel jusqu'au troisième système irréversible à - 2.49 V, ce qui signifie que cette réaction d'échange d'un ligand CO est une réaction lente.



Après la deuxième réduction à 1 e⁻ ($E_{app} = -1.70$ V), la courbe de VC en rouge sur la Figure 9.A montre en oxydation plusieurs systèmes réversibles dont les systèmes redox de l'espèce bis carbonyle (astérisques). Sur la Figure 9.B le spectre d'absorption UV-Vis de la solution après électrolyse montre principalement deux bandes d'absorption intenses, tout comme celui de **L1²⁻** mais à des énergies plus élevées ($\Delta\lambda_{max} = -51$ nm et -43 nm). Au vu de ces résultats tout laisse à penser que le deuxième e⁻ est localisé principalement sur **L1** dans **ReL1-CH₃CN²⁻**.

Tableau 2 : Données spectroscopiques UV-Vis de Re-bpy, ReL1-CH₃CN dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆.

| Complexes | λ_{max} (nm) | Solvants | Ref |
|--|--|--------------------|------|
| [Re ^I (bpy)(CO) ₃ (THF)] ⁺ | 385 | THF | [25] |
| [Re ^I (bpy)(CO) ₃ Cl] | 371 | CH ₃ CN | [26] |
| [Re ⁰ (bpy)(CO) ₃] ₂ | 805, 600, 470 | THF | [25] |
| | 455, 590, 780 | CH ₃ CN | [26] |
| [Re ^I (L1)(CO) ₃ (CH ₃ CN)] ⁺ | 330, 370 | CH ₃ CN | (b) |
| [Re ^I (L1 [•])(CO) ₃ (CH ₃ CN)] | 386, 438, 626 | CH ₃ CN | (b) |
| [Re ^I (L1 ²⁻)(CO) ₃ (CH ₃ CN)] ⁻ | 443, 472, 537 ^(a) , 587 ^(a) , 642 ^(a) | CH ₃ CN | (b) |

^(a) Bandes de faibles intensités ; ^(b) Ce travail

Les complexes carbonyle, tels que **ReL1-CH₃CN**, possèdent un spectre IR avec des bandes de vibrations C≡O intenses, caractéristiques pour les ligands CO, dont l'énergie d'absorption est directement liée aux différents états redox de **ReL1-CH₃CN**. Les spectres IR des espèces électrogénérées à partir de **ReL1-CH₃CN** sont présentés dans la Figure 9.C, et les valeurs respectives des bandes sont reportées Tableau 3.

(A)

(B)

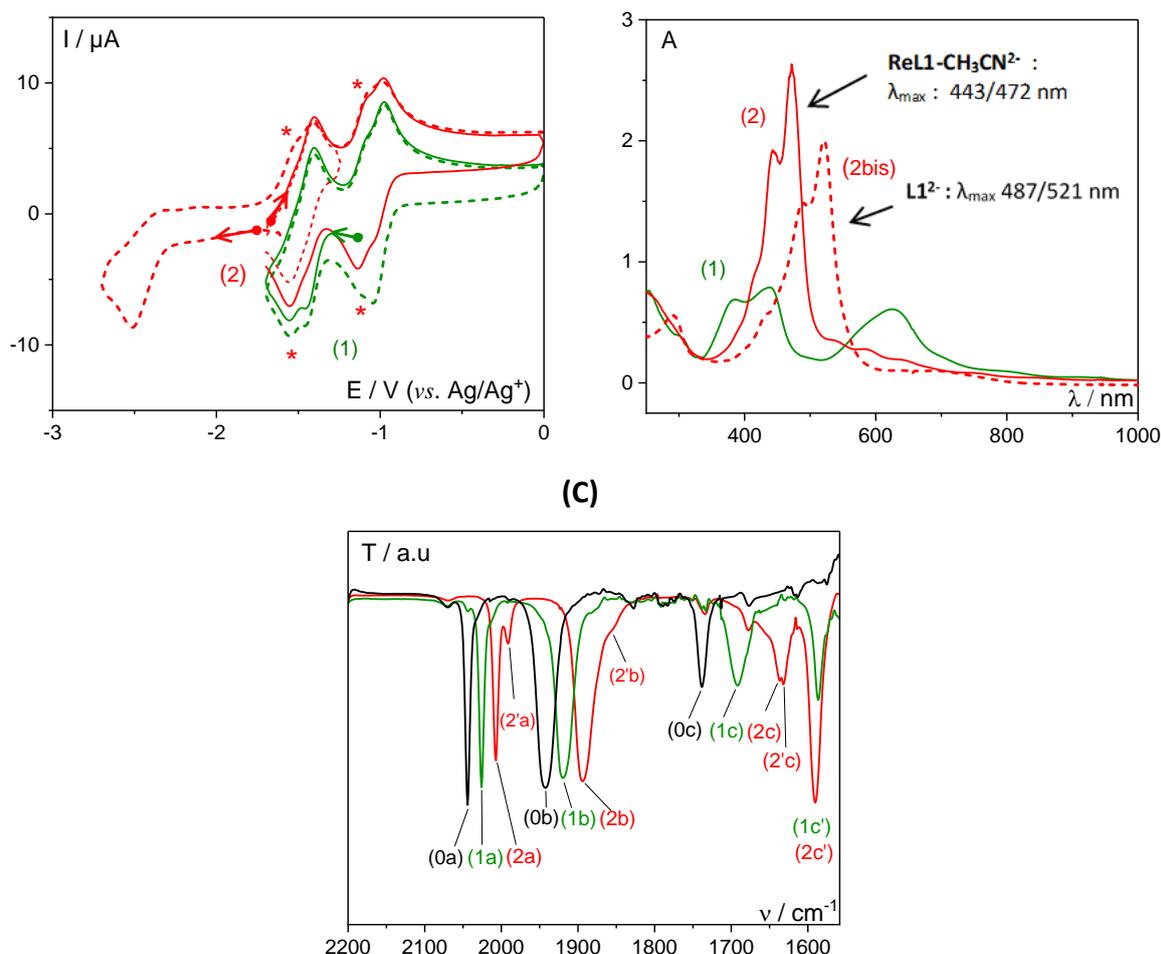


Figure 9 : 0.5 mM dans CH_3CN + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ de (0) $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}$, (1) $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}^+$ et (2) $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}^{2-}$ (après 2 électrolyses exhaustives successives à 1 e^- à $E_{\text{app}} = -1.10 \text{ V}$ et -1.70 V) (A) courbes de VC sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sous Ar ; (B) spectres d'absorption UV-Vis ; (2bis : L1^{2-}) et (C) spectres IR correspondants.

Le spectre du complexe $\text{ReL1-CH}_3\text{CN}$ montre une bande fine à une fréquence de vibration de 2044 cm^{-1} (Figure 9, 0a) attribuée au mode de vibration de symétrie (A'_1) et une deuxième bande plus large à 1942 cm^{-1} (0b) résultant d'une superposition des deux bandes dues aux modes de vibrations de symétrie (A'') et (A'_2) pour les trois ligands CO.^[5] L'ajout de deux groupements électroattracteurs en position 5,5' du ligand bpy induit : (i) un léger déplacement de $\approx +4 \text{ cm}^{-1}$ des $\nu_{\text{C=O}}$ vers des énergies plus élevées par rapport au complexe de référence $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (Tableau 3) ^[21] indiquant une baisse de la densité électronique sur les CO induite par une plus faible liaison de rétro-donation entre les orbitales π des ligands CO et d du $\text{Re}(\text{I})$; (ii) par ailleurs on observe la $\nu_{\text{C=O}}$ de la fonction ester à 1738 cm^{-1} (0c).^[4]

Les spectres IR des espèces issues des deux réductions successives à 1 e⁻ sont représentés en vert et rouge, respectivement. Les valeurs sont données dans le Tableau 3. Ils confirment notre précédente hypothèse, à savoir que les deux e⁻ sont localisés principalement sur les fonctions C(O)OMe du ligand **L1** dans le complexe (Eq. 4-5). Lors des réductions, les 2 bandes de vibrations des ligands CO subissent un déplacement vers les plus bas nombres d'onde tel que : ^[27]

- 1^{ère} réduction : $\nu_{(1a)-(0a)} = -18 \text{ cm}^{-1} / \nu_{(1b)-(0b)} = -23 \text{ cm}^{-1}$
- 2^{ème} réduction : $\nu_{(2a)-(1a)} = -19 \text{ cm}^{-1} / \nu_{(2b)-(1b)} = -25 \text{ cm}^{-1}$

D'après une étude de complexes [Re(4Bzpyr)₂(CO)₃Cl] (4Bzpyr = 4-Benzoylpyridine) carbonyles, la réduction du ligand conduit à un déplacement de $\approx -10-20 \text{ cm}^{-1}$ des bandes $\nu_{C=O}$, par rapport au complexe parent, ^[27] ce qui est similaire à ce que nous observons dans le cas de **Re-L1CH₃CN**.

Tableau 3 : Données spectroscopiques IR de **Re-bpy**, **ReL1**, **ReL1^{•-}** et **ReL1²⁻** dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆.

| Complexes | $\nu_{C=O} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | | | | Solvants | Ref |
|---|--------------------------------------|---------------------|------|-----------------|--------------------|----------------|
| | (a) | (b) | (b') | (c) | | |
| [Re ^I (bpy)(CO) ₃ Cl] | 2019 | 1917 | 1895 | | THF | [21] |
| [Re ^I (bpy)(CO) ₃ (THF)] ⁺ | 2018 | 1915 | 1891 | | THF | [21] |
| [Re ⁰ (bpy)(CO) ₃] ₂ | 1986, 1950 | 1888 | 1857 | | THF | [21] |
| | 1986, 1949, | 1883, | 1851 | | CH ₃ CN | [26] |
| [Re ^I (bpy)(CO) ₃ Cl] | 2021 | 1914 | 1897 | | CH ₃ CN | [21] |
| [Re ^I (bpy)(CO) ₃ (CH ₃ CN)] ⁺ | 2041 | 1937 ^(a) | | | CH ₃ CN | [21] |
| [Re ^I (L1)(CO) ₃ (CH ₃ CN)] ⁺ | 2044 | 1942 ^(a) | | 1738 | CH ₃ CN | ^(b) |
| [Re ^I (L1^{•-})(CO) ₃ (CH ₃ CN)] | 2026 | 1919 ^(a) | | 1692, 1586 | CH ₃ CN | ^(b) |
| [Re ^I (L1²⁻)(CO) ₃ (CH ₃ CN)] ⁻ | 2007 | 1894 ^(a) | | 1637 (2c), 1590 | CH ₃ CN | ^(b) |
| [Re ^I (L1²⁻)(CO) ₂ (CH ₃ CN) ₂] ⁻ | 1991 | 1855 | | 1632 | CH ₃ CN | ^(b) |

^(a) bande large ; ^(b) ce travail

Si on prête attention à la bande de vibration C=O de la fonction ester (Figure 9.C, 0c), on s'aperçoit qu'elle est également affectée par les deux réductions successives. Les bandes sont

déplacées vers des énergies plus faibles ($\nu_{(1c)} = 1692$ et $\nu_{(2c)} = 1631$ cm^{-1} soit $\Delta\nu = 46$ et 55 cm^{-1} respectivement). Donc les e^- sont plutôt localisés sur les fonctions esters du ligand **L1**.

Pour finir, le produit bis-carbonyle mis en évidence à la fin de l'électrolyse à $2 e^-$ de **ReL1-CH₃CN** (Figure 9.A), est identifiable sur le spectre IR rouge de la Figure 9.C par la présence des bandes (2'a) (2'b) et (2'c). Ceci donne une preuve supplémentaire de la réaction de décarbonylation partielle du complexe **ReL1-CH₃CN²⁻** en solution ($\Delta\nu_{(2a)-(2'a)} = 16$ cm^{-1} , $\Delta\nu_{(2b)-(2'b)} = 38$ cm^{-1} Eq. 7). Le ligand **CH₃CN** est meilleur σ -donneur et moins bon π -accepteur que le ligand **CO** ce qui explique le déplacement des $\nu_{(CO)}$ vers des énergies plus faibles.^[5]

II.2.c. Propriétés redox de **ReL1**

Les propriétés redox de **[Re(L1)(CO)₃Cl]** sont similaires à celles du complexe **ReL1-CH₃CN**, et différentes de celles de **Re-bpy** ^[22,26] (Figure 10.A). La courbe de VC de **ReL1** montre, un premier système réversible et un deuxième quasi réversible, aux potentiels respectifs : $E_6^0 = -1.10$ V ($\Delta E_p = 70$ mV), $E_7^0 = -1.48$ V ($\Delta E_p = 130$ mV). Un troisième système irréversible est à $E_{pc} = -2.48$ V.

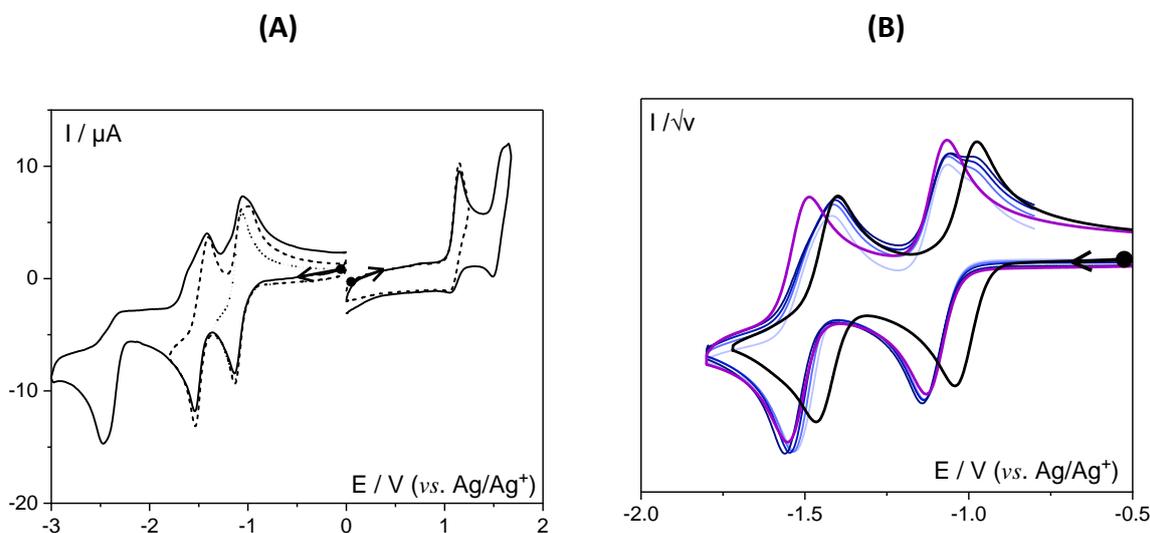
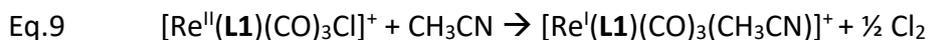
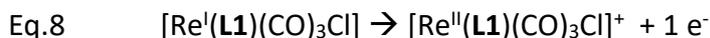


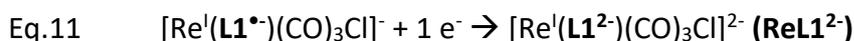
Figure 10 : Courbes de VC dans **CH₃CN** + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ sur GC (3 mm) à $v = 100$ mV s^{-1} , sous Ar ; (A) 0.5 mM de **ReL1** ; (B) courbes de VC normalisées de : **ReL1** 0.5mM (bleu) à différentes vitesses de balayages ($v = 50, 100, 200, 500$ mV s^{-1}) ; violet 0.5 mM **ReL1** + 40 mM de **NET₄Cl** à 100 mV s^{-1} ; noir : 0.5 mM **ReL1-CH₃CN** à 100 mV s^{-1} .

En oxydation il y a une vague irréversible à $E_{pa} = + 1.14$ V, elle correspond à l'oxydation du centre métallique **Re^{II/I}** et conduit, par transfert d' e^- du **Re(II)** vers le ligand chloro, à la rupture de la liaison **Re-Cl**. Le radical **Cl[•]** évolue en **Cl₂** et le **Re(II)** en **Re(I)**-solvaté (Figure 10.A et Eq.8

et 9) dont on observe l'oxydation à $E_8^0 = +1.54$ V (Eq.3).^[22] Le complexe **ReL1-CH₃CN** est donc formé à l'interface de l'ET ($E_8^0 = E_3^0$).



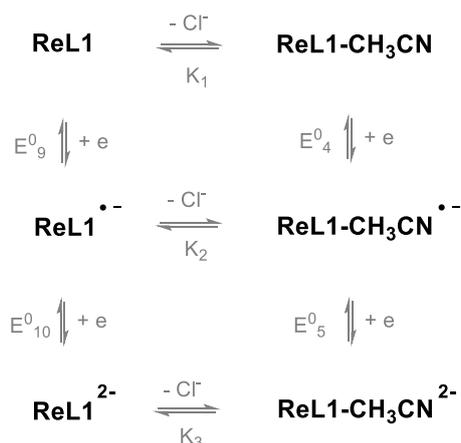
Comparés à **ReL1-CH₃CN**, les potentiels redox de **ReL1** en oxydation et en réduction sont déplacés vers des potentiels plus faibles, car le ligand CH₃CN est un moins bon σ -donneur d'électrons que Cl⁻.^[5,22] En examinant de plus près les deux systèmes redox en réduction, nous constatons que les deux pics d'oxydation, au balayage retour, sont dédoublés (Figure 10.A). Leurs allures sont dépendantes de la vitesse de balayage (courbes bleues ; Figure 10.B). Lorsque **ReL1** est en présence d'un excès d'ions chlorures en solution (40 mM NEt₄Cl), les deux systèmes deviennent réversibles avec des potentiels respectifs : $E_9^0 = -1.10$ et $E_{10}^0 = -1.53$ V (courbe de VC en violettes ; Figure 10.B ; Eq. 10 et 11 ($E_9^0 = E_6^0$)). Dans ces conditions, à l'échelle de temps de la VC, aucune des espèces réduites ne perd un chlorure.



Quand on regarde les courbes bleues Figure 10.B, qui caractérisent l'espèce **ReL1** en solution, on peut donc conclure que lors du balayage retour, il y a une décoordination partielle de Cl⁻ si le complexe est doublement réduit pour générer un mélange de **ReL1²⁻** et **ReL1-CH₃CN²⁻**. Quand le complexe est mono réduit (Figure 12.A) ce n'est pas le cas. En analysant les courbes de VC à différentes vitesses de balayage, on montre qu'il a une contribution thermodynamique, cinétique, et de la diffusion des espèces dans le milieu à l'échelle de temps de la VC. À partir des relations ci-dessous, le rapport des constantes d'associations des ions chlorures (K_1 à K_3 ; Figure 11) sont obtenues de la façon suivante : $E_4^0 - E_6^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_1}{K_2}$ et

$$E_5^0 - E_7^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_2}{K_3}$$

Ainsi : $\frac{K_1}{K_2} = 72.8$ and $\frac{K_2}{K_3} = 72.4$. D'après ce calcul et comme attendu, plus le complexe est réduit, plus la décoordination de l'ion Cl⁻ et sa substitution par CH₃CN sont favorisées ($K_3 < K_2 < K_1$), par contre la charge globale du complexe n'a pas d'effet sur ces réactions.


 Figure 11 : Espèces potentielles en solution suite à la réduction de **ReL1**.

Après électrolyse exhaustive à 1 e⁻ de **ReL1** ($E_{app} = -1.20$ V) une espèce **ReL1**^{•-} est formée (Figure 12.A-b). En effet, la courbe de VC en oxydation montre un seul pic d'oxydation à $E_{pa} = -1.06$ V et ne met pas en évidence la présence d'ions chlorure libres à + 0.70 V. Ceci tend à dire que la constante d'association, K_2 , est supérieur à 1 ($K_2 \gg 1$). Les spectres UV-vis obtenus in-situ pendant l'électrolyse à -1.20 V, avec ou sans excès d'ions chlorures en solution (Figure 12.B) confirment ce résultat. En effet, les spectres des espèces mono-réduites obtenus dans les deux conditions de mesure, sont quasi identiques (Tableau 4). On peut noter que la bande associée au TC $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand libre **L1**^{•-} ($\lambda_{max} = 755$ nm) subi un déplacement hypsochrome lorsque le ligand est coordonné au Re ($\lambda_{max} = 639$ et 627 nm pour **ReL1**^{•-} et **ReL1-CH₃CN**^{•-}, $\Delta\lambda_{max} = 116$ et 128 nm, respectivement) ; à savoir que ces trois espèces mono-réduites donnent une solution de couleur verte.

En accord avec nos précédentes interprétations, le spectre IR ne montre pas de bandes caractéristiques d'un dimère (Tableau 4, Figure 12.C). Les groupes attracteurs méthoxycarbonyles stabilisent les électrons et retardent la réduction du centre métallique, comparés à $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$.^[21] Pour **ReL1**^{•-}, les bandes de vibrations des C≡O sont déplacées d'environ 20 cm⁻¹, et de 50 cm⁻¹ pour la bande C=O de la fonction ester. L'effet bathochrome est similaire à celui observé pour **ReL1-CH₃CN** dans lequel **L1** est réduit.

(A)

(B)

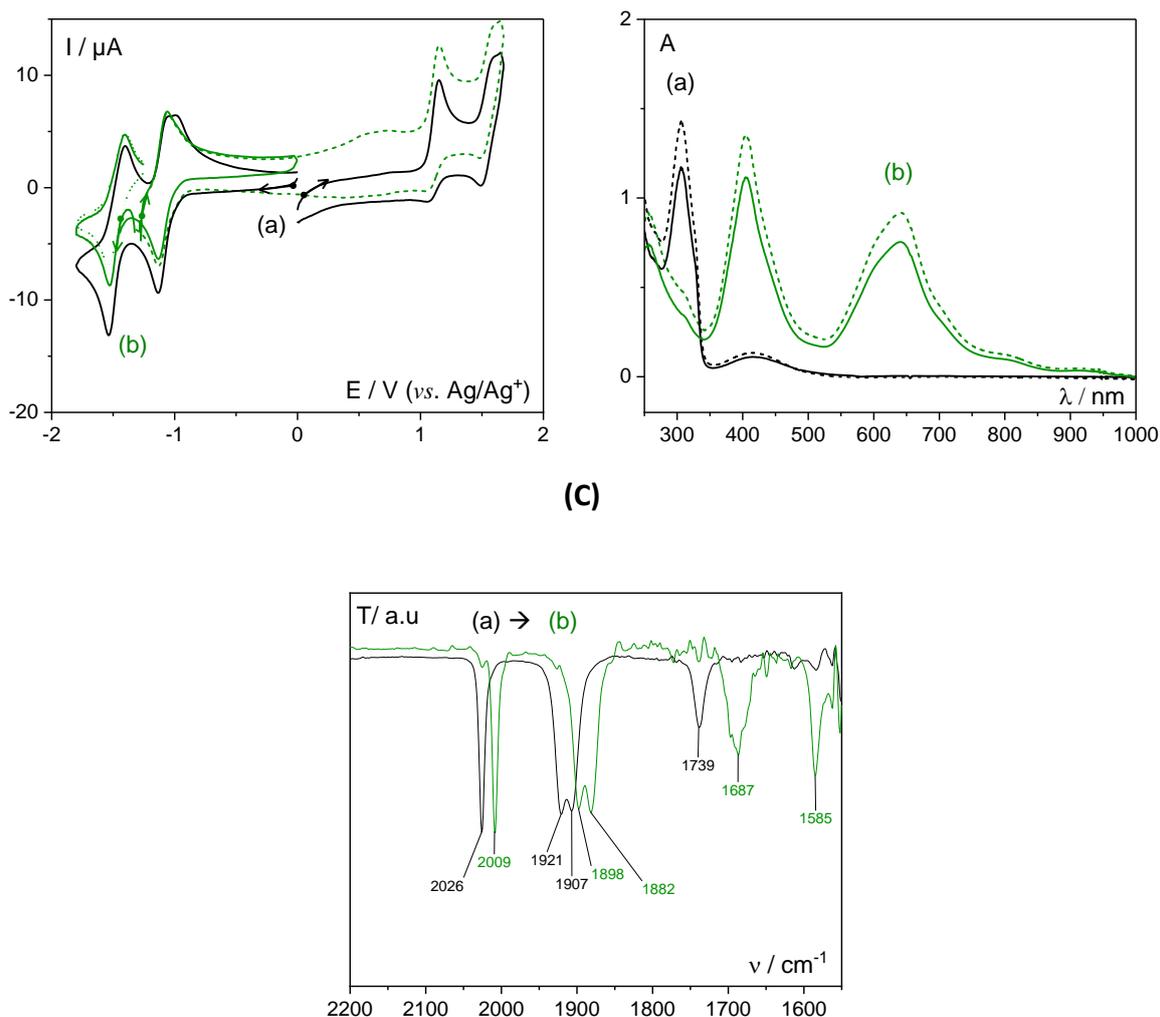


Figure 12 : 0.5 mM dans CH_3CN + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ de (a) en noir **ReL1** et (b) en vert **ReL1 $^{\bullet-}$** (après $E_{app} = -1.20 \text{ V}$); (A) courbes de VC ; GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sous Ar ; (B) spectres d'absorption UV-Vis correspondants (traits pleins : **ReL1** + 40 mM de NEt_4Cl^- , pointillés : après électrolyse à 1 e $^-$ à $E_{app} = -1.20 \text{ V}$); (C) spectres IR correspondants.

Une deuxième réduction à -1.60 V conduit à un mélange de **ReL1-CH $_3$ CN $^{2-}$** et du complexe bis-carbonyle correspondant. Premièrement, les spectres UV-Vis de **ReL1-CH $_3$ CN $^{2-}$** et **ReL1 $^{2-}$** sont superposables (Tableau 4). Deuxièmement, la courbe de VC de la Figure 13.A-b montre clairement l'oxydation d'ions Cl^- en solution à $+0.70 \text{ V}$, suite à la décoordination de ces derniers et leur substitution par CH_3CN . Maintenant, si on la compare à la courbe de VC de la Figure 13.A-c après deux réductions successives de **ReL1-CH $_3$ CN**, on voit qu'elles sont identiques. De la même façon, les spectres IR des deux solutions électrolytiques di-réduites sont les mêmes (Figure 13.B), elles contiennent l'espèce bis carbonyle, $[\text{Re}(\text{L1}^{2-})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2-}$ (courbe de VC et spectres IR marqués par des *).

Tableau 4 : Données UV-Vis et IR des différents états redox de **ReL1** dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆.

| Complexes | $\lambda_{(\max)}$ (nm) | ν (cm ⁻¹) |
|---|--|------------------------------------|
| [Re ^I (L1)(CO) ₃ Cl] | 416 | 2026, 1921, 197, 1739 |
| [Re ^I (L1 ^{•-})(CO) ₃ Cl] ⁻ | 404, 639 | 2009, 1898, 1882, 1687, 1585 |
| [Re ^I (L1 ²⁻)(CO) ₃ (CH ₃ CN)] ²⁻ | 443, 472, 537 ^(a) , 587 ^(a) , 642 ^(a) | 2007, 1991, 1893, 1856, 1633, 1590 |

^(a) bandes de faibles intensités

En utilisant les études SEC des trois composés **L1**, **ReL1-CH₃CN** et **ReL1** on peut comprendre dans le détail le mécanisme de la réduction électrochimique de chaque espèce (Figure 14). Les deux premières réductions conduisent à des espèces où la densité électronique est localisée et stabilisée sur la fonction ester. La formation de l'espèce di-réduite s'accompagne de la substitution du ligand Cl⁻ par un ligand acétonitrilo (produit majoritaire) et d'une décarbonylation partielle du complexe ainsi électrogénéré.

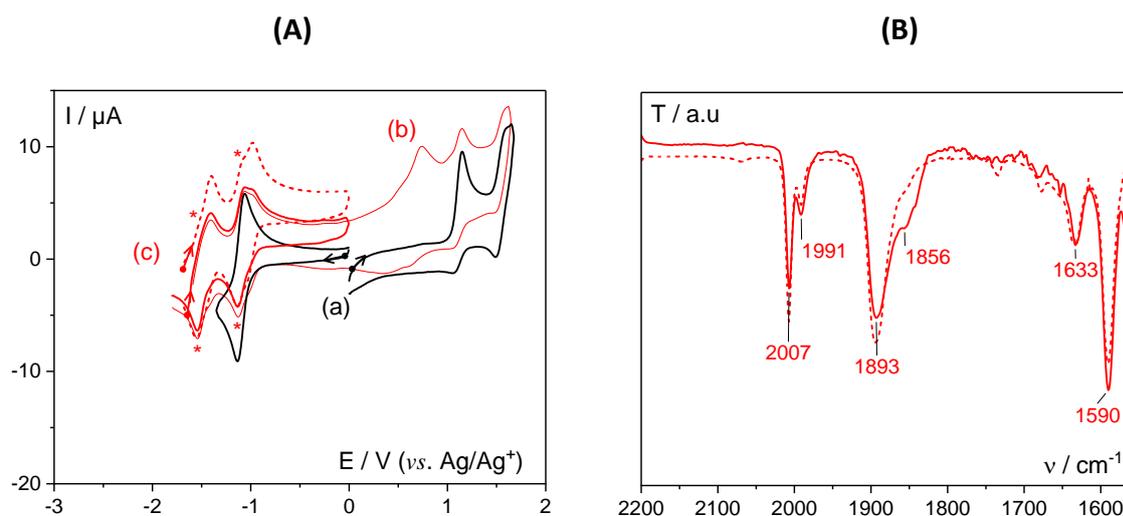


Figure 13 : 0.5 mM dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ de (a) **ReL1**, (b) **ReL1**^{•-} (après $E_{app} = -1.60$ V) et (c) **ReL1-CH₃CN**²⁻ (après $E_{app} = -1.70$ V), sous Ar; (A) courbes de VC sur GC (3 mm) à $\nu = 100$ mV s⁻¹; (B) spectres IR correspondants.

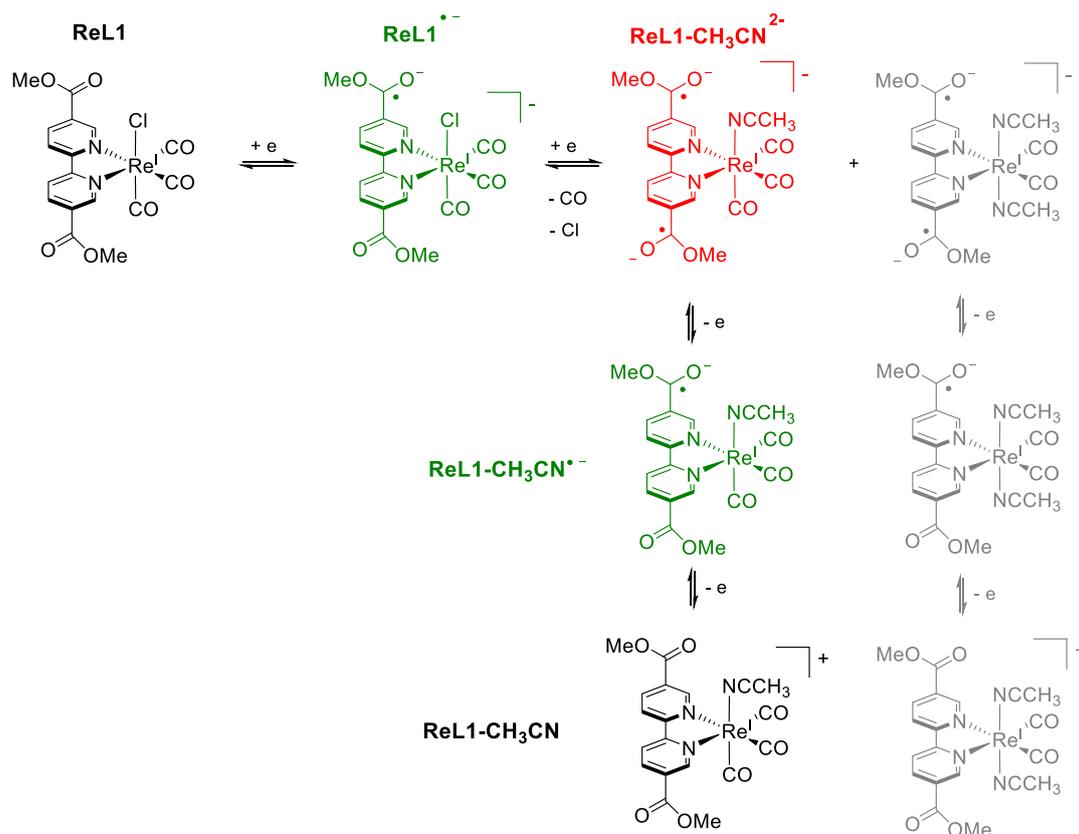


Figure 14 : Schéma réactionnel.

II.3. Propriétés catalytiques de **ReL1** / **ReL1-CH₃CN** pour l'ERCO₂ en milieu hydro-organique homogène

Les complexes **ReL1** et **ReL1-CH₃CN** ont été étudiés dans une solution électrolytique organique saturée en CO₂ (concentration [CO₂] = 270 mM dans CH₃CN à 25 °C).^[28] Dans les deux cas, aucun courant catalytique n'a été observé, au potentiel de la première et de la deuxième vague de réduction (courbe bleue pour **ReL1** ; Figure 15.A). Ceci met en évidence que les formes di-réduites de **ReL1** et **ReL1-CH₃CN** n'interagissent pas avec le CO₂ dans ces conditions. En revanche, la courbe de VC du complexe **Re-bpy** de référence, qui a été largement décrite dans la littérature^[29] montre un courant catalytique à partir du potentiel de la deuxième réduction sans ajout de source de protons, l'espèce active est : [Re⁰(**bpy**^{•-})(CO)₃(CH₃CN)]⁻ (Figure 15.B).

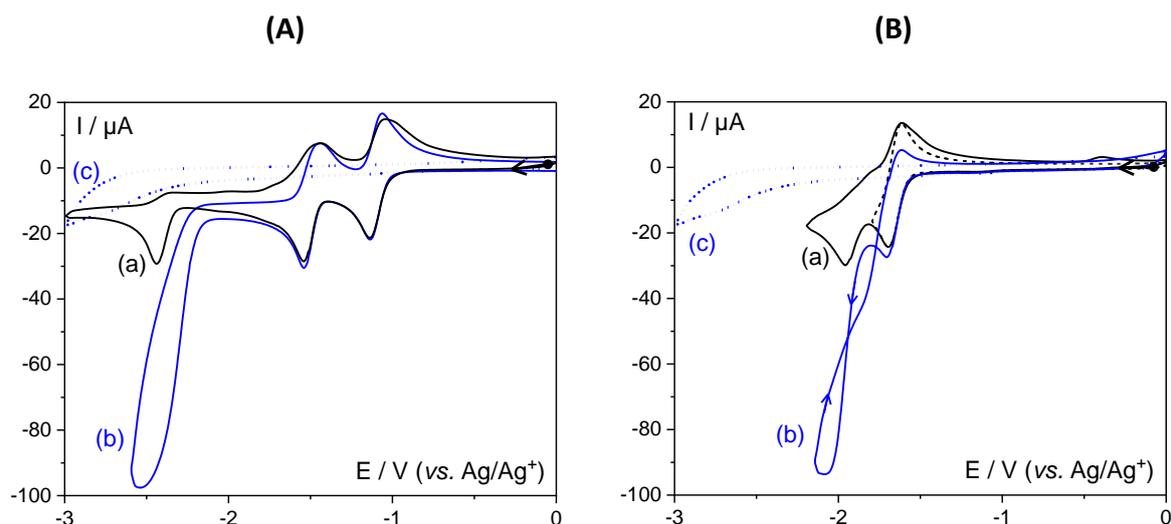


Figure 15 : Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (a) sous Ar , (b) sous CO_2 et (c) en pointillés, correspond à la réduction du CO_2 sur GC sans complexe : (A) 1 mM de **ReL1** et (B) 1 mM de **Re-bpy** (nos résultats).

Les courbes obtenues sous CO_2 sont en accord avec nos résultats de SEC, qui ont montré que le centre métallique reste Re(I) dans les espèces di-réduites de **ReL1** et **ReL1- CH_3CN** ce qui ne permet pas la coordination du CO_2 , étape qui déclenche le cycle catalytique (cf. Figure 8, Chapitre I). Comme pour **ReL1- CH_3CN** , il faut balayer en potentiel jusqu'à la troisième réduction (Figure 15.A) pour observer un courant catalytique, via l'espèce réduite du centre métallique Re(0) . À ce potentiel, l'électroréduction du CO_2 pourrait certes être sélective, mais son efficacité serait fortement impactée, du fait du potentiel très négatif.

Pour résumer, nous avons identifié et caractérisé les propriétés physico-chimiques des espèces présentes lors de la réduction de **ReL1- CH_3CN** et **ReL1**, à l'échelle de temps de la courbe de VC, et lors d'électrolyses exhaustives successives à 1 e^- . Ces analyses nous ont permis de montrer que ce type de catalyseur serait certainement peu efficace pour l'ER CO_2 . Dans ces complexes, deux EWG esters méthyliques sont directement connectés à la bpy complexée au Re. Suite à ces résultats, nous avons décidé d'étudier des complexes de rhénium de bpy substituée, via un espaceur ($-\text{CH}_2-$), à des fonctions ester (ester méthylique et alkyle phosphonique) afin de rompre la conjugaison avec le centre métallique.

III. Étude des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de **ReL2**

Pour fonctionnaliser des matériaux avec des complexes, les phosphonates sont une alternative aux carboxylates. En effet, dans la littérature il est reporté que ces fonctions d'accroche sont utilisées pour fonctionnaliser par exemple des oxydes métalliques.^[30] Ci-dessus, nous avons montré que des esters, modèles de fonctions d'ancrage, liés et conjugués à un ligand bpy ont un effet négatif sur la catalyse. Pour ne pas reproduire cet effet, nous avons étudié le complexe $[\text{Re}(\mathbf{L2})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**ReL2** ; Figure 1) ou $\mathbf{L2} = 5,5'$ -diéthylméthylphosphonate-2,2'-bipyridine. Le substituant alkyle d'ester phosphonique modélise la fonction d'ancrage phosphate et est non conjugué à la bpy.

III.1. Synthèse et étude des propriétés électrochimiques de **ReL2**

III.1.a. *Synthèses de **L2** et de **ReL2***

Le ligand **L2** a été synthétisé en adaptant des protocoles décrits dans la littérature.^[31,32] La synthèse du ligand a été réalisée à partir du composé 5,5'-bpyMe en suivant une procédure en cinq étapes. La première étape implique l'oxydation des groupes méthyles en acide carboxylique suivie d'une estérification avec l'éthanol. L'étape suivante consiste à réduire l'ester en alcool en utilisant le borohydrure de sodium. Une substitution a été réalisée avec l'acide bromhydrique, et enfin, la réaction avec le phosphite de triéthyle conduit à la formation du composé **L2** souhaité. **ReL2**, quant à lui, a été préparé selon la procédure publiée par Braumüller et al.^[33] **L2** et $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, en quantités stœchiométriques, ont été dissous dans du toluène et la solution chauffée à reflux pendant 4 h sous Ar. Après refroidissement à température ambiante (TA), la solution a été concentrée par évaporation. Un précipité jaune a été obtenu après addition d' Et_2O . **ReL2** a été isolé avec un rendement de 82 %.

III.1.b. *Propriétés redox du complexe **ReL2***

La courbe de VC de **ReL2** (Figure 16) est similaire à celle du complexe **Re-bpy** (Figure 15.B-a). La première réduction est attribuée à la réduction à $1 e^-$ centrée sur **L2** ($E_{11}^0 = -1.66 \text{ V}$, $\Delta E_p = 70 \text{ mV}$, Eq.12). À potentiels plus négatifs, une vague irréversible à $E_{pc} = -2.09 \text{ V}$

correspond à la réduction du $\text{Re}^{I/0}$ et induit la décoordination du ligand Cl^- (Eq. 13). La réduction du dimère qui pourrait être formé selon Eq.14 n'est pas observée. L'oxydation de $[\text{Re}^0(\text{L2}^{\bullet-})(\text{CO})_3]^-$ est à $E_{pa} = -1.95$ V et peu intense. De plus l'oxydation de $[\text{Re}^I(\text{L2}^{\bullet-})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^{+/0}$ à $E_{pa} = -1.51$ V (Eq.15), ainsi que celle du dimère à $E_{pa} = -0.38$ V (Eq.16) sont observées au balayage retour.

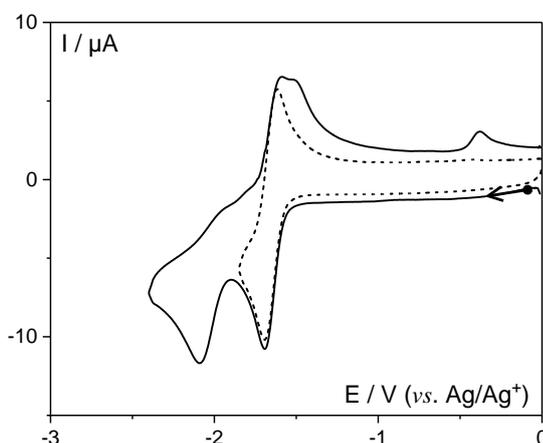
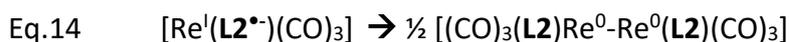
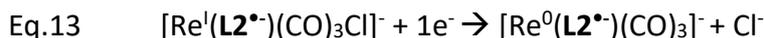
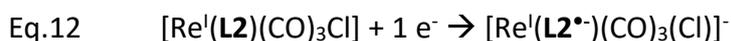


Figure 16 : Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6 + 0.5$ mM de **ReL2** sur GC (3 mm) à $v = 100$ mV s^{-1} , sous Ar.

Lorsque **ReL2** est électrolysé à $1 e^-$ ($E_{app} = -1.70$ V), la formation quantitative du dimère est confirmée par spectroscopie d'absorption UV-Vis (600 et 792 nm ; Figure 17.A) en accord avec ce qui a été décrit pour une série de complexes de Re avec une bpy diversement substituée.^[23,25,26] La solution initialement jaune pour **ReL2** devient verte et un précipité est observé montrant la faible solubilité de l'espèce formée. Le spectre IR, montre 4 bandes $\nu_{\text{C=O}}$ (1987, 1951, 1888 et 1854 cm^{-1}) qui se déplacent vers des énergies plus faibles pour l'espèce dimère (Figure 17.B et Tableau 5). Ces différences de fréquences et l'allure des spectres sont quasi identiques à celles décrites pour **Re-bpy** en solution dans CH_3CN .^[26]

Tableau 5 : Données UV-Vis et IR pour ReL2 , $\text{ReL2}^{\bullet-}$ et ReL2^{2-} dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$.

| Complexes | λ_{max} (nm) | $\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1}) |
|---|-----------------------------|---|
| $[\text{Re}(\text{L2})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ | 300, 312, 327, 371 | 2023, 1918, 1899 |
| $[\text{Re}(\text{L2})(\text{CO})_3]_2$ | 299, 600, 792 | 1987, 1951, 1888, 1854 |
| $[\text{Re}(\text{L2}^{\bullet-})(\text{CO})_3]^{2-}$ | 282, 362, 561 | 1943, 1838 ^(a) |

^(a) bande large

La courbe de VC après la 1^{ère} électrolyse, montre l'oxydation du dimère à -0.38 V et l'oxydation des ions chlorures décoordonnés et présents en solution à + 0.70 V (Figure 17.C), dont l'intensité du système redox est en accord avec une réaction stœchiométrique de décoordination du ligand chloro (Eq.13).

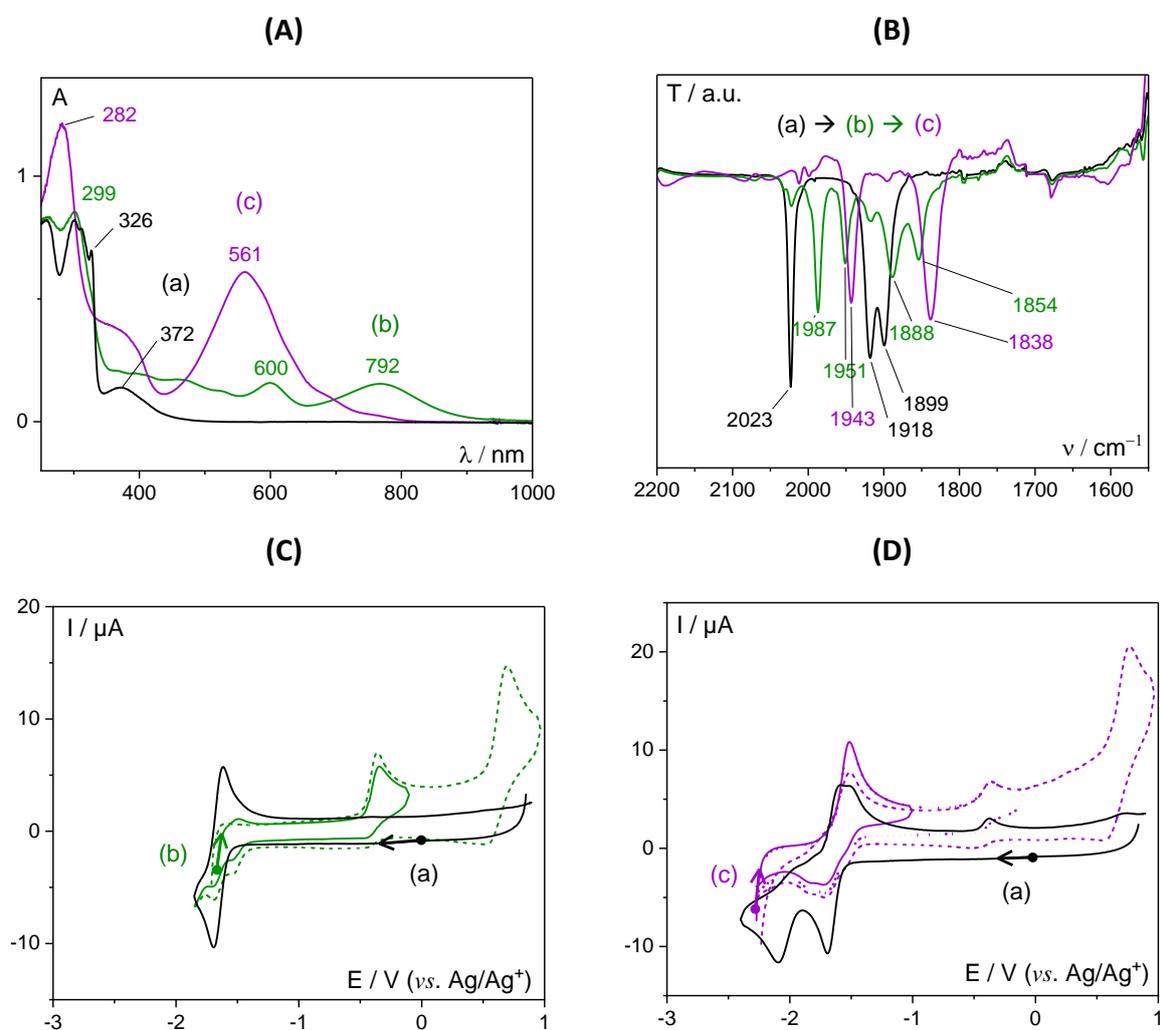


Figure 17 : $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.5 mM de (a) ReL2 , (b) $\text{ReL2}^{\bullet-}$ (après $E_{\text{app}} = -1.70 \text{ V}$) et (c) ReL2^{2-} (après $E_{\text{app}} = -2.28 \text{ V}$), sous Ar ; (A) spectres d'absorption UV-Vis et (B) spectres IR; (C) et (D) courbes de VC sur GC (3 mm) à $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Le dimère a ensuite été réduit à 1 e⁻ ($E_{app} = -2.28$ V) et l'espèce di-réduite **ReL2²⁻** a été obtenue. La solution initialement verte devient violette foncée, couleur caractéristique d'une espèce radical anion de type **bpy^{•-}**.^[14] Il faut noter que le précipité issu de la première réaction se solubilise au fur et à mesure de l'avancée de la réduction. En VC, **ReL2²⁻** montre un système redox irréversible à -1.52 V en oxydation, que nous avons attribué à l'oxydation de $[Re^{I/0}(L2^{0/•})(CO)_3]^{+/-}$ en plus de l'oxydation du dimère (Eq.16 ; Figure 17.D).

Pour résumer, comme pour le complexe **Re-bpy**, la première réduction de **ReL2** a lieu via le ligand, et un transfert d'électron vers le centre métallique conduit à la formation d'un dimère. La deuxième réduction entraîne la rupture de la liaison métal-métal du dimère et l'espèce di-réduite est obtenue. Bien que les substituants $CH_2PO(OEt)_2$ soient des EWG, il n'y a pas de délocalisation des électrons, le méthylène (-CH₂- ; Figure 1) rompt la conjugaison avec la bpy.

III.2. Propriétés catalytiques de ReL2 pour l'ERCO₂ en milieux hydro-organique homogène

Pour **ReL2**, l'activité catalytique pour l'électroréduction du CO₂ est préservée au potentiel de réduction permettant de générer l'espèce **ReL2²⁻** active (Figure 18.A-b). Un courant catalytique est observé dès -2.00 V, de façon similaire au complexe **Re-bpy** sans ajout d'eau (Figure 15.B-b). Ici, nous montrons l'importance de l'espaceur (-CH₂-) entre la bpy et le substituant ester phosphonique électroattracteur dans **L2** comparé à l'ester méthylique dans **L1**. L'ajout progressif de H₂O conduit à une augmentation du courant catalytique et à son déplacement vers les potentiels moins négatifs (Figure 18.A-c à e).

L'eau est un acide faible de Brønsted et active la catalyse via une interaction par protonation avec l'intermédiaire {Re-CO₂}. Il facilite la libération d'une molécule de H₂O dans l'adduit {Re-CO₂H} conduisant à la formation du complexe $[Re^I(L)(CO)_4]$ et une réduction permet la libération de CO (cf. Chapitre I, Figure 8). Une électrolyse préparative a été réalisée pour confirmer la sélectivité du catalyseur vis-à-vis de la ERCO₂ dans CH₃CN/H₂O (10/1 ; Figure 18.A-e). Pendant 2h30 un potentiel constant de -1.70 V est appliqué (ET : feutre de carbone découpé en cylindre d'une S_{app} de 3.14 cm²). Le courant moyen durant la catalyse est relativement stable (≈ 6.5 mA) et la charge passée totale est égale à 60 C (Figure 18.B). Une

analyse des gaz de la cellule, fermée hermétiquement durant la catalyse, a permis de détecter et quantifier par chromatographie en phase gazeuse (CPG) équipée de 2 détecteurs (*Thermal Conductivity Detector* = TCD et spectromètre de masse (MS) ; CPG-MS) uniquement du CO avec un Rf de 83 %.

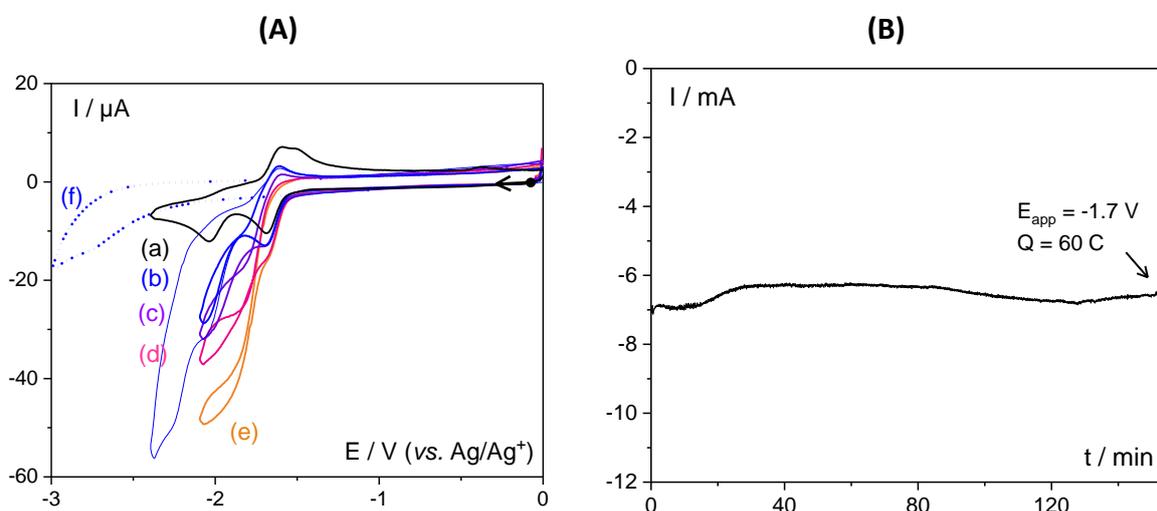


Figure 18 : (A) courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6 + 0.5 \text{ mM}$ de **ReL2** sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (a) sous Ar, (b) sous CO_2 , (c, d et e) après additions de 0.1, 0.5 et 1 mL de H_2O dans 10 mL ; (f) réduction du CO_2 sur GC sans complexe ; (B) suivi du courant au cours de l'électrocatalyse sur feutre de carbone (0.39 cm^3 ; $S_{\text{app}} = 3.14 \text{ cm}^2$) dans (10/1) $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6 + 1 \text{ mM}$ de **ReL2** à $E_{\text{app}} = -1.70 \text{ V}$.

IV. Influence des positions de fonctionnalisation des ligands bpy ; propriétés des complexes de Re correspondants

Afin de connaître l'influence des positions (5,5' ou 4,4') des substituants EWG de la bpy dans les complexes de Re sur la catalyse, nous avons étudié **L3** ^[13], **ReL3** ^[4,8] et **L4** ^[31], **ReL4** ^[33] (Figure 1). Les synthèses pour obtenir les ligands et les complexes ont été similaires à celles décrites pour la fonctionnalisation en positions 5,5' de la bpy (cf. Partie expérimentale).

IV.1. Propriétés redox et catalytiques de **ReL3** et **ReL4** :

Le Tableau 6 rassemble les données (potentiels redox, λ_{max} des bandes d'absorption UV-Vis, ν des bandes de vibrations IR) des espèces **L1**, **L3**, **ReL1**, **ReL2**, **ReL3** et **ReL4** en solution.

Ici nous ne discuterons pas de **L2** et **L4**, puisque leurs propriétés physicochimiques sont proches de celles de la bpy.^[14]

On constate : **(i)** les potentiels redox des ligands bpy-COOMe (**L1** et **L3**) sont différents selon la position de l'ester sur la bpy. **L1** se réduit plus facilement que **L3** (+ 220 mV pour la 1^{ère} réduction) qui se réduit plus facilement que la bpy ($E_{bpy(0/\bullet-)}^0 = -2.51$ vs. Ag/Ag⁺).^[14,34] Les positions de substitution en 5,5' (**L1**) induisent un effet attracteur d'électrons de la fonction ester, moins marqué sur le ligand bpy, l'effet est similaire sur les complexes **ReL1** et **ReL3** (+ 160 et + 30 mV pour la 1^{ère} et la 2^{ème} réduction, respectivement). Il est plus marqué sur la 1^{ère} que sur la 2^{ème} réduction. **(ii)** Bien que les potentiels redox de **L1** vs. **L3** et **ReL1** vs. **ReL3** soient différents, leurs bandes d'absorption « *Inter-ligand Charge-Transfer* » (ILCT) ($\lambda_{L1} = 299$; $\lambda_{L3} = 297$; $\lambda_{ReL1} = 307$; $\lambda_{ReL3} = 311$ nm) et leurs « *Metal Ligand Charge Transfer* » (MLCT) ($\lambda_{ReL1} = 417$ et $\lambda_{ReL3} = 412$ nm) absorbent quasiment à la même longueur d'onde. **(iii)** Concernant les complexes **ReL2** vs. **ReL4**, on remarque que, les potentiels redox et les bandes d'absorption UV-Vis, sont quasi identiques. Il n'y a pas de changement significatif des propriétés des complexes avec un substituant, -CH₂PO(OEt)₂ en positions 4,4' et 5,5' du ligand bipyridine. Il est important de noter par ailleurs, que bien que le groupe phosphonate soit un EWG, le potentiel de réduction de **ReL2** est quasi celui de **Re-bpy**,^[29] ce qui montre bien l'effet du méthylène comme nous l'avions prévu.

Les complexes **ReL3** et **ReL4** ont ensuite été étudiés en milieu électrolytique en présence de CO₂. Comme pour **ReL1**, la solution de **ReL3** présente un courant catalytique au potentiel de la 3^{ème} réduction (Figure 15.A et Figure 19.A), en accord avec les résultats publiés par Boraghi et al. en 2021, parallèlement à notre travail, avec le même complexe **ReL3**. Dans cette publication il a été montré que **ReL3** est sélectif vis-à-vis de l'ERCO₂, pendant 30 min à $E_{app} = -2.5$ V vs. Fc⁺⁰ (-2.41 V vs. Ag/AgNO₃) dans 0.1 M n-Bu₄NPF₆ dans le DMF, et conduit à la production de CO avec un Rf de 67 %.^[8] Concernant **ReL4**, le courant catalytique sous CO₂ apparaît au potentiel de formation de l'espèce di-réduite **ReL4**²⁻ (Figure 19.B) de façon similaire à **Re-bpy** et **ReL2** (Figure 15.B et Figure 18.A, respectivement).

Tableau 6 : Données redox, et spectroscopiques des ligands et complexes (X mM) mesurés par VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ sur GC (3 mm) à 100 mV s^{-1} .

| | 1 ^{ère} réduction E_x^0 (V) (ΔE_p (mV)) | 2 ^{ème} réduction E_y^0 (V) (ΔE_p (mV)) | 3 ^{ème} réduction E_z^0 (V) (ΔE_p (mV)) | UV-Vis λ_{max} (nm) | IR ν (cm^{-1}) |
|-----------------------------------|---|---|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| L1 | -1.75 (84) | -2.06 (70) | / | 299 | 1731 |
| L3 | -1.97 (60) | -2.33 ^(a) | -2.46 ^(a) | 297 | 1732* |
| ReL1- CH₃CN | -1.00 (60) | -1.44 (60) | -2.49 ^(a) | 330, 370 | 2044, 2026, 1739 |
| ReL1 | -1.10 (70) | -1.48 (130) | -2.48 ^(a) | 307, 417 | 2026, 1921,1907, 1739 |
| ReL3 | -1.26 (70) | -1.50 (110) | -2.25 (70) | 311, 334 ^(b) , 412 | 2025, 1922, 1907, |
| ReL2 | -1.66 (70) | -2.09 ^(a) | < -2.50 ^(a) | 326, 372 | 2023, 1918, 1899 |
| ReL4 | -1.64 (80) | -2.07 ^(a) | < -2.5 ^(a) | 237, 291, 372 | 2022,1916, 1900 |

^(a) Système irréversible, E_{pc} ^(b) Épaulement, * dans *CsI*

Il faut souligner que **ReL4** est moins soluble que **ReL3**, car pour la même quantité de complexe en solution, les intensités des courbes de VC sont diminuées d'un facteur 2.

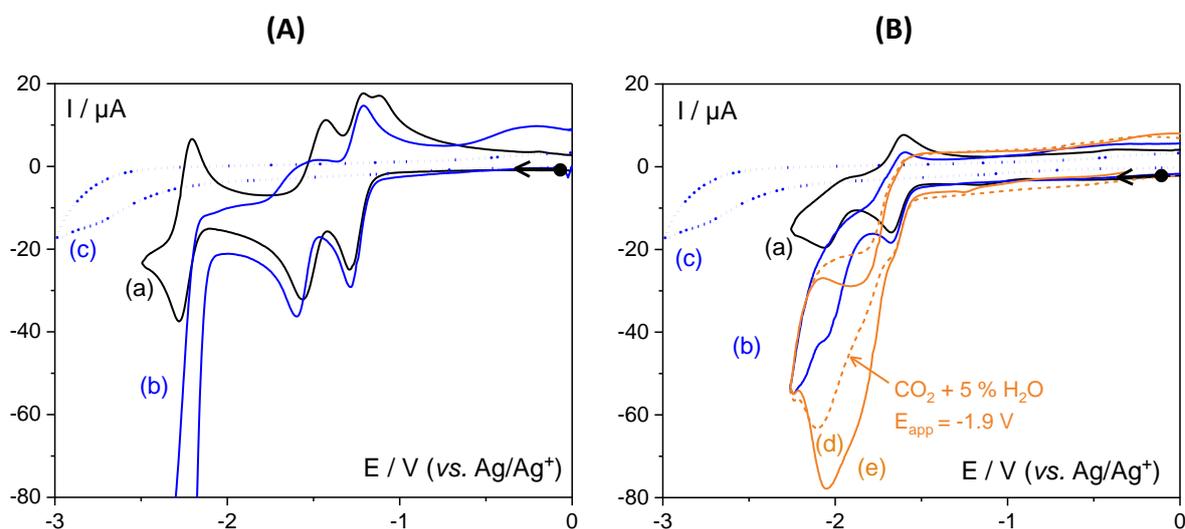


Figure 19 : Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ sur GC (3 mm) à 100 mV s^{-1} , (a) sous **Ar**, (b) sous **CO₂**, (c) réduction du **CO₂** sur GC sans complexe, (d et e) après additions de **0.5** et **1 mL** de **H₂O** dans 10 mL, (A) 1 mM **ReL3** ; (B) 1 mM **ReL4**.

Toutefois, même si la solubilité de ce complexe est faible nous avons conduit une électrocatalyse à $E_{app} = -1.90$ V dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (10/0.5 V/V) + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Le produit majoritaire de la réduction du CO_2 est le CO avec ($R_f = 70\%$; $Q = 17$ C ; $I = 1.2$ mA ; $t = 4$ h ; ET = plaque de GC ; $S_{app} = 3.5$ cm²).

IV.2. Conclusion

Comme on l'a vu jusqu'ici, les EWG fonctionnalisant le ligand bpy peuvent avoir un effet négatif sur l'activité catalytique des complexes $[\text{Re}(\text{Rbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ vis-à-vis de l'ERCO₂. Deux groupements esters, COOMe et $\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OEt})_2$ ont été utilisés pour substituer la bpy en positions 5,5' et 4,4' et les 4 complexes **ReL1** à **ReL4**. Ces esters avaient pour rôle de mimer la fonction d'ancrage pour immobiliser ces complexes de Re dans des matériaux inorganiques (cf. projet CALHYCO₂ présenté Chapitre I). L'objectif a été d'étudier l'influence de ces groupements et surtout de leur effet électronique sur l'activité catalytique des complexes pour la ERCO₂. À l'aide des études SEC et des CPE (*Control potentiel electrolysis*) on a montré : **(i)** qu'il est indispensable d'ajouter un espaceur entre la bpy et la fonction d'accroche pour rompre la liaison de conjugaison $\pi\text{-}\pi$ et empêcher un transfert d'électrons qui défavorise énergétiquement la réduction du centre métallique, réduction indispensable à l'activation du CO₂ (cf. mécanisme Chapitre I, Figure 8). **(ii)** que la position de substitution sur la bpy pour un même substituant n'influence pas les propriétés catalytiques et impacte peu le potentiel de celle-ci (l'espèce active est électrogénérée quasiment au même potentiel). Dans la suite, nous présenterons uniquement les complexes de la bpy substituée en positions 5,5', car elle permet la géométrie la plus adéquate pour l'insertion des complexes dans les LOH.

V. Étude des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de **ReL5** et **ReL6**

Pour aller plus loin dans notre étude et suite aux conclusions précédentes, deux autres complexes de Re ont été synthétisés. Dans les deux cas une fonction ester a été isolée électroniquement de la bpy, soit par un méthylène, soit par un phénylène ($-\text{C}_6\text{H}_4-$; Figure 1).

Ces espaceurs ont pour but de permettre la réduction du centre métallique à un potentiel accessible, malgré la présence d'un EWG.

V.1. Synthèses de L5, L6 et des complexes ReL5 et ReL6

V.1.a. *Synthèses de L5 et ReL5*

Les synthèses du ligand et du complexe ont été mises au point par des étudiants en stage de Master au laboratoire de chimie de l'ENS Lyon (projet de recherche collaboratif Pack Ambition International de la région Rhône Alpes ; Univ. Ottawa (CA), ENS Lyon, DCM-EMPre). La procédure pour obtenir **L5** a déjà été décrite dans la littérature.^[35] Toutefois, quelques modifications ont été apportées, le protocole complet est présenté dans la partie expérimentale. Il consiste à faire un couplage de Stille avec le 5-bromo-2-iodopyridine pour obtenir le 2,2'-bipyridine-5,5'-dibromo, puis un couplage de Suzuki avec l'acide 4-(méthoxycarbonyl)phénylboronique pour obtenir **L5** avec un rendement de 80 %.

La synthèse de **ReL5** a été réalisée en s'inspirant des protocoles décrits dans la littérature.^[36] Nos collègues de l'ENS Lyon ont mis au point la réaction sous micro-ondes, ce qui a permis de réduire le temps de réaction. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ et **L5** en quantités équimolaires ont été introduits dans une fiole à micro-ondes. Après avoir scellé la fiole, 20 mL d'éthanol dégazé à N_2 ont été ajoutés. Le mélange a été irradié sous micro-ondes pendant 2 h à 150 °C. Après refroidissement à TA (température ambiante) et évaporation du solvant, le solide jaune a été lavé au CH_2Cl_2 pour obtenir le produit pur, avec un rendement de 70 %.

V.1.b. *Synthèses de L6 et ReL6*

La synthèse de **L6** a été réalisée par une ingénieure de recherche de l'équipe Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) de l'IPCMS (UMR 7504, partenaire de l'ANR CALHYCO2) en s'inspirant des synthèses publiées^[32] pour le ligand di-substitué 4,4'-bis(éthoxyméthyle carbonyle)-2,2'-bipyridine. Lors de la réaction avec la 5,5'-bpyMe, un seul des deux méthyles a réagi, et ce quelles que soient les conditions testées, ainsi uniquement la bpy monosubstituée par un acide carboxylique a été obtenue (**L6**, Figure 1). Par ailleurs, ce composé a déjà été décrit par Davis et al. en utilisant un protocole similaire.^[37] La synthèse consiste à générer un carbanion par l'addition d'une base forte (lithium diisopropylamine : LDA), à -78 °C. Ensuite,

la solution est saturée en CO₂ par bullage. Le carbanion ainsi formé réagit avec le CO₂ pour former une liaison C-C et conduit à une bpy monosubstituée par une fonction carboxylate. Lors d'une étape suivante, qui consiste à protoner la molécule, le ligand 5,5'-bpy(CH₂COOH)(CH₃) est isolé (**L6-ac** décrit plus loin dans ce Chapitre II, partie 2, Figure 27). Celui-ci subit une estérification en portant à reflux une solution d'un mélange d'éthanol et d'H₂SO₄ (97 %) pour finalement obtenir **L6** avec un rendement global de 45 %.

ReL6 a été obtenu avec un rendement de 64 % en utilisant le même protocole que pour **ReL1**, en condition inerte, en mélangeant [Re(CO)₅Cl] et **L6** dans 25 mL de MeOH. Après un reflux de 11 h, la solution a été évaporée à sec et le solide jaune lavé avec Et₂O.

V.2. Propriétés électrochimiques de ReL5

ReL5 n'étant pas soluble dans CH₃CN, nous avons effectué ces études dans le DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆. L'inconvénient est que cet électrolyte, comparé à CH₃CN, ne permet pas d'observer des systèmes redox au-delà de + 1.20 V.

La courbe de VC de **ReL5**, Figure 20, montre en oxydation une seule vague irréversible à $E_{pa} = + 1.06$ V, qui correspond à l'oxydation Re^{II/I}, similaire au complexe Re-bpy.^[22] En réduction, 3 systèmes réversibles à un électron sont observés ($E_{16}^0 = -1.41$ V ($\Delta E_p = 70$ mV), $E_{17}^0 = -1.72$ V ($\Delta E_p = 80$ mV) et $E_{18}^0 = -2.20$ V ($\Delta E_p = 100$ mV)) auxquels s'ajoute un 4^{ième} ($E_{19}^0 = -2.68$ V ($\Delta E_p = 90$ mV)). A ce potentiel, il est très probable que ce système corresponde à la réduction de **L5** décoordiné du Re (cf. bpy^{0/+} -2.51 vs. Ag/Ag⁺ dans CH₃CN ^[14,34]). **L5** n'a pas pu être caractérisé par VC du fait de sa non solubilité. Les différences de potentiel entre **ReL1** et **ReL5** pour les deux premiers systèmes sont de $E_{16}^0 - E_6^0 = 310$ mV et de $E_{17}^0 - E_7^0 = 250$ mV. Ce déplacement cathodique des E^0 pour **ReL5**, résulte de la diminution de l'effet attracteur des esters induits par les deux phényles espaceurs de part et d'autre de la bpy. Cet effet est aussi visible en oxydation : **ReL5** s'oxyde plus facilement que **ReL1** ($E_{pa} = + 1.14$ V ; Figure 10.A ; Eq.8 et 9). Par ailleurs, de façon logique les $\nu_{(C=O)}$ sont déplacés par rapport à **ReL1** (5, 4 et 9 cm⁻¹ ; 2021, 1917 et 1898 cm⁻¹ respectivement) vers des énergies plus faibles. Donc la densité électronique sur le centre métallique est plus importante pour **ReL5** (rétro-donation d- π plus marquée), et ce malgré le fait que les solvants soient différents.

Le spectre d'absorption UV-Vis de **ReL5** est présenté Figure 21.A avec une bande intense à 352 nm attribuée à un ILCT ($\pi \rightarrow \pi^*$).

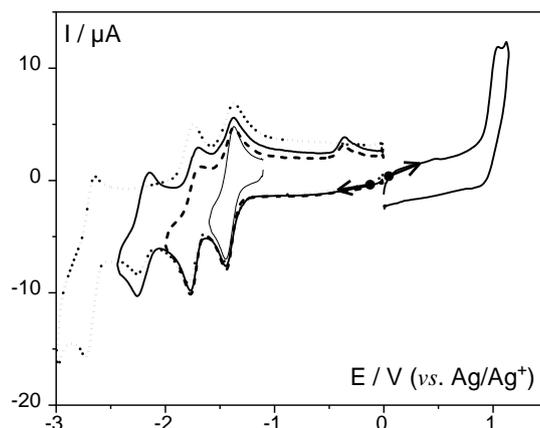


Figure 20 : Courbes de VC dans DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ de 0.5 mM de **ReL5** sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sous Ar.

Pour caractériser les produits issus des deux premières réductions, nous avons effectué deux réductions exhaustives successives de **ReL5**. La première différence observée avec les électrolyses de **ReL1** et **ReL2**, **ReL3**, **ReL4** est le changement de couleur de la solution qui passe de jaune à orange foncé ($E_{app} = -1.50$; Figure 21.A) lors de la 1^{ère} réduction, au lieu de jaune à vert. Le spectre de **ReL5**^{•-} a une allure très similaire à celui du ligand **L1**^{•-} (Figure 2.B), mais les λ_{max} sont plus élevées (+ 70 cm^{-1} pour les deux bandes à 483 et 518 cm^{-1} ($\pi^* \rightarrow \pi^*$) et + 120 cm^{-1} pour la bande large à $\lambda_{max} = 875 \text{ nm}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)). En effet, plus le système est conjugué dans une molécule et plus les orbitales π et π^* sont proches en énergie, conformément aux règles de Woodward-Fieser, qui explique l'effet bathochrome et le changement de couleur observé pour **ReL5**^{•-}.

Le fait que l'allure du spectre de **ReL5**^{•-} (Figure 21.A-b) soit similaire à celle de **L1**^{•-} suggère que la charge est principalement localisée sur le ligand **L5** dans **ReL5**^{•-}. Les informations extraites de la courbe de VC et du spectre IR confirment cette interprétation. Premièrement, les courbes de VC (Figure 21.B-b) en oxydation et réduction indiquent que les systèmes redox **ReL5**^{•-} sont réversibles et il n'y a aucun signal qui serait dû à l'oxydation d'ions chlorures en solution entre 0 et +1 V. Deuxièmement, les 3 bandes de vibrations C≡O de **ReL5**^{•-} sont déplacées linéairement d'en moyenne 23 cm^{-1} vers des énergies plus faibles, comparées à celles de **ReL5** (spectres (a) et (b), Figure 21.C). Comme expliqué précédemment, ce

déplacement est caractéristique d'une réduction mono-électronique localisée sur le ligand **L5** coordiné au Re(I).^[27]

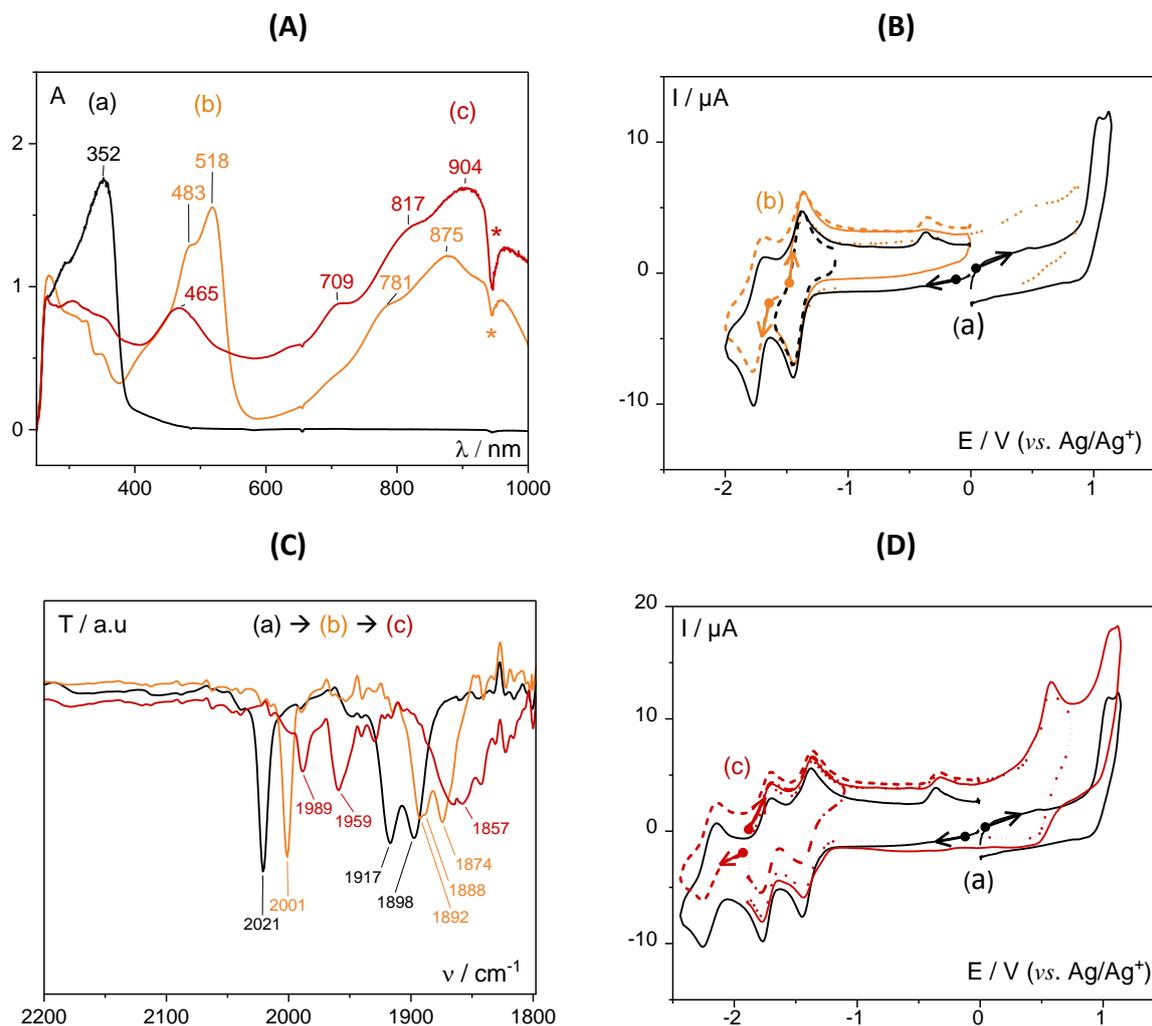


Figure 21 : 0.5 mM dans DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆, sous Ar de (a) **ReL5**, (b) **ReL5^{•-}** (après $E_{app} = -1.50$ V) et (c) **ReL5²⁻** (après $E_{app} = -1.90$ V); (A) spectres UV-Vis *artéfact électronique lors de la mesure ; (B) et (D) courbes de VC sur GC (3 mm) à $v = 100$ mV s⁻¹; (C) spectres IR.

Après la deuxième réduction de **ReL5** ($E_{app} = -1.90$ V), on observe un spectre d'absorption UV-Vis résultant d'un mélange de plusieurs espèces en solution (Figure 21.A-c) et la formation d'espèces insolubles. Le précipité fin de couleur noire formé au cours de la réduction se dépose sur le prisme optique de la sonde de mesure utilisée et entraîne le décalage régulier et progressif de la ligne de base. Néanmoins, il est possible d'extraire quelques informations sur les espèces solubles grâce aux courbes de VC (c) représentée dans la Figure 21.D.

Au cours de cette réduction, il y a eu décooordination quantitative du ligand chloro. Le couple redox Cl^{•-} des chlorures libres en solution est présent à + 0.60 V. L'espèce soluble

di-réduite s'oxyde et se réduit réversiblement à E_{17}^0 et E_{18}^0 , successivement. Les intensités des signaux sont diminuées ($\approx 30\%$) par rapport à celles de la courbe de VC du complexe parent (**ReL5⁺**), ce qui est en accord avec le produit précipité observé. Par ailleurs, un pic anodique de faible intensité à -0.36 V , pouvant être caractéristique de l'oxydation d'un dimère à l'interface de l'électrode est présent sur la courbe de VC.

Cette étude préliminaire du complexe **ReL5** montre clairement que ce complexe est réduit de façon différente de son homologue **ReL1** et que la présence des phényles entraîne probablement un effet de déconnexion du cœur du complexe {Re-bpyPh} et des substituants COOMe. Pour la suite nous avons émis l'hypothèse que l'espèce di-réduite possédait une densité électronique délocalisée entre le rhénium et l'unité bpyPh du ligand **L5** et non sur les fonctions COOMe, comme c'était le cas pour **ReL1**. Au vu des résultats SEC, la répartition est probablement majoritairement au profit de l'unité {Phbpy} du fait de la présence des COOMe (EWG). Cependant nous ne pouvons pas écarter le fait que **ReL5²⁻** peut aussi avoir les diverses formes présentées Figure 22, et les complexes solvatés correspondants.

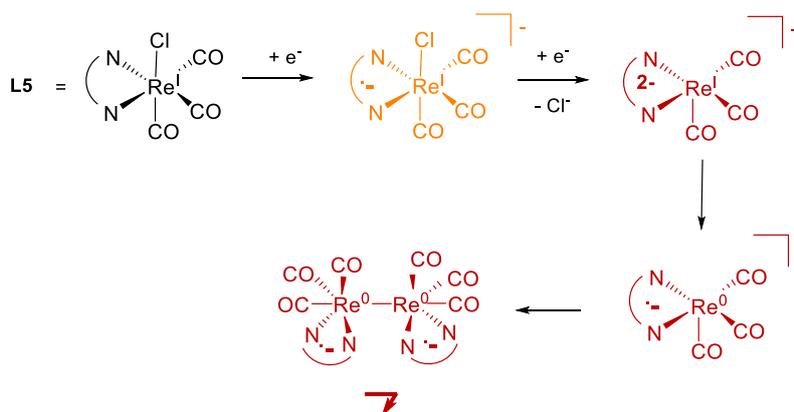


Figure 22 : Proposition de schéma réactionnel pour les réductions de **ReL5** sous Ar.

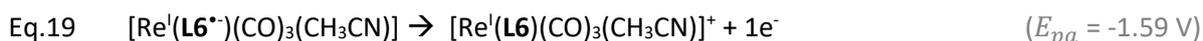
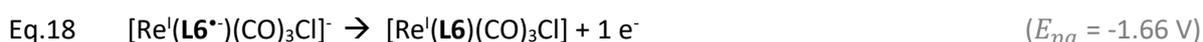
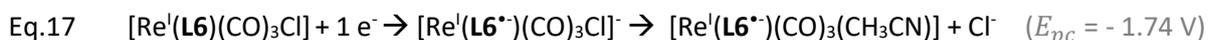
Malgré tout, ces résultats soulignent sans ambiguïté le passage de la forme mono à di-réduite via une espèce intermédiaire radicalaire avec un déplacement des $\nu_{\text{C=O}}$ de 40 cm^{-1} ($1989, 1959, 1857\text{ cm}^{-1}$), en accord avec la formation de $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^*$ espèce intermédiaire obtenue lors de la réduction de **Re-bpy** en $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$.^[21] Une espèce radicalaire a également été observée suite à la réduction à 1 e^- de **Re-4,4'bpytBu**, présenté dans le Chapitre I (§ II.1).^[38]

Nous n'avons pas pu poursuivre cette étude par manque de temps, mais les résultats obtenus sont encourageants et permettent de dire que le complexe $5,5'\text{bpy}(\text{PhCOOH})_2$ (voir

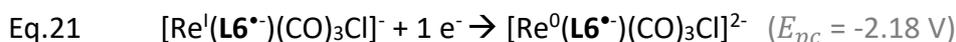
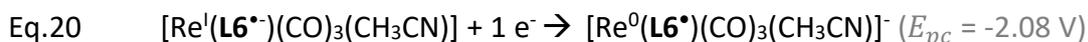
Chapitre II, partie 2) pourrait être un bon candidat pour la préparation de matériaux hybrides. Il permettrait par exemple d'étudier l'impact de la taille de la molécule insérée dans les LOH sur les propriétés du matériau et sur son activité catalytique vis à vis de l'ERCO₂, en le comparant, par exemple, au matériau préparé avec **ReL1** dans sa version acide. Ces hypothèses ont été appuyées par l'étude analytique des propriétés catalytiques de ce complexe, relatée ci-dessous.

V.3. Propriétés électrochimiques de ReL6

L'allure de la courbe de VC de **ReL6** est similaire à celle de **ReL2** (Figure 23.A et 16, respectivement). Il y a un premier système redox quasi réversible à $E_{19}^0 = -1.70$ V ($\Delta E_p = 80$ mV). Dès la première réduction, on observe lors du balayage retour deux pics anodiques à -1.66 et -1.59 V qui indiquent qu'à l'échelle de temps de la VC, la réduction mono-électronique conduit à la décoordination partielle du ligand Cl⁻ pour former [Re^I(L6^{•-})(CO)₃(CH₃CN)] (ReL6-CH₃CN^{•-}) (Eq.17, 18 et 19). Si le balayage est étendu jusqu'à -2.50 V, on observe deux réductions irréversibles à $E_{pc} = -2.05$ V et -2.18 V, et au balayage retour, uniquement le pic d'oxydation de l'espèce ReL6-CH₃CN^{•-} ($E_{pa} = -1.59$ V ; Eq.19).



Il est important de remarquer la présence du pic caractéristique de l'oxydation d'un dimère à -0.36 V. La différence de potentiel des pics cathodiques entre [Re(**bpy**)(CO)₃(CH₃CN)]^{0/•-} [25] et [Re(**bpy**)(CO)₃Cl]^{0/•-} est de 130 mV ($E_{pc} = -1.48$ V et -1.61 V, respectivement ; Figure 23 B). Par analogie, on peut attribuer le pic à -2.05 V à la réduction ReL6-CH₃CN^{•-/2-} et celui à -2.18 V ReL6^{•-/2-} (Eq.20 et 21). Un dernier pic cathodique à -2.88 V, correspond à la réduction de L6 libre, par analogie avec le complexe de référence, Re-bpy.^[14]



Nous avons ensuite réalisé des réductions exhaustives. Les spectres UV-Vis et IR après la première réduction à $1 e^-$ ($E_{app} -1.77$ V) sont caractéristiques d'un mélange de produits. Le spectre d'absorption UV-Vis (Figure 24.A) montre des bandes d'absorption (531 et 743 nm) caractéristiques de la présence d'un dimère (Eq.22).^[23]

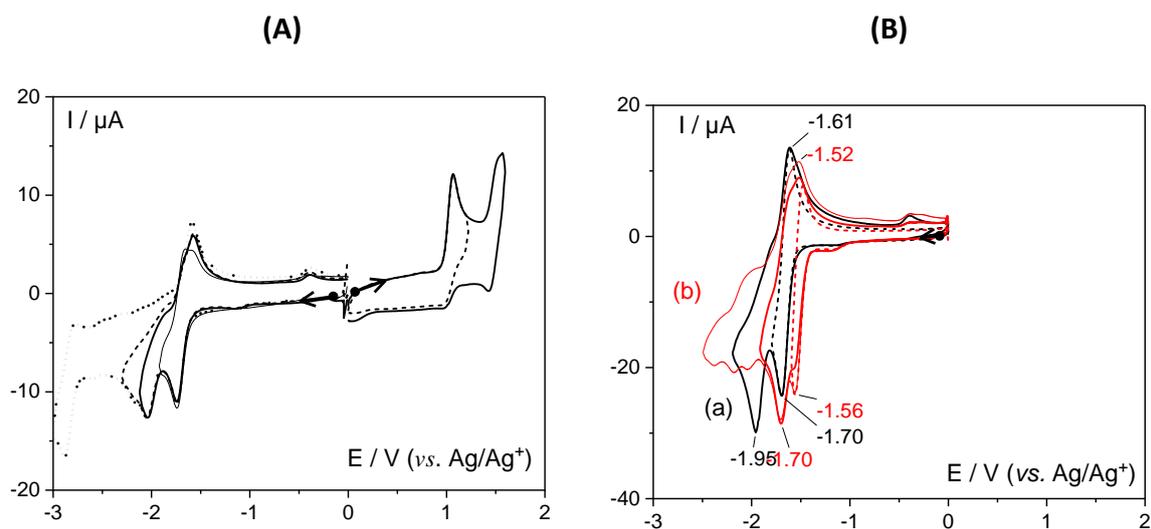
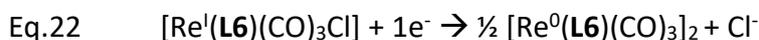


Figure 23 : Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ sur GC (3 mm) ; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sous Ar ; (A) 0.5 mM de **ReL6** ; (B) 1 mM de (a) **Re-bpy** et (b) **Re-bpy-CH₃CN**.

Celles-ci sont déplacées de 69 et 26 cm^{-1} , par rapport à l'espèce $[\text{Re}^{\text{0}}(\text{L2})(\text{CO})_3]_2$ (Figure 24.A-b'). Par ailleurs, on note la présence d'un second composé non identifié qui absorbe à 432 nm. Ce mélange d'espèces est à l'origine de la couleur de la solution après électrolyse à $1e^-$ (magenta) différente du vert foncé habituellement observé pour les dimères.

La courbe de VC de **ReL6⁺** de la Figure 24.B-b montre principalement un pic anodique à -0.37 V lié à l'oxydation du dimère et, à + 0.69 V le pic d'oxydation caractéristique des ions chlorures quantitativement libérés en solution. $[\text{Re}^{\text{0}}(\text{L6})(\text{CO})_3]_2$ est donc le produit majoritaire. On peut attribuer le pic anodique de très faible intensité à -0.57 V à un complexe issu d'une décarbonylation partielle du dimère $[\text{Re}^{\text{0}}(\text{L6})(\text{CO})_3]_2$.

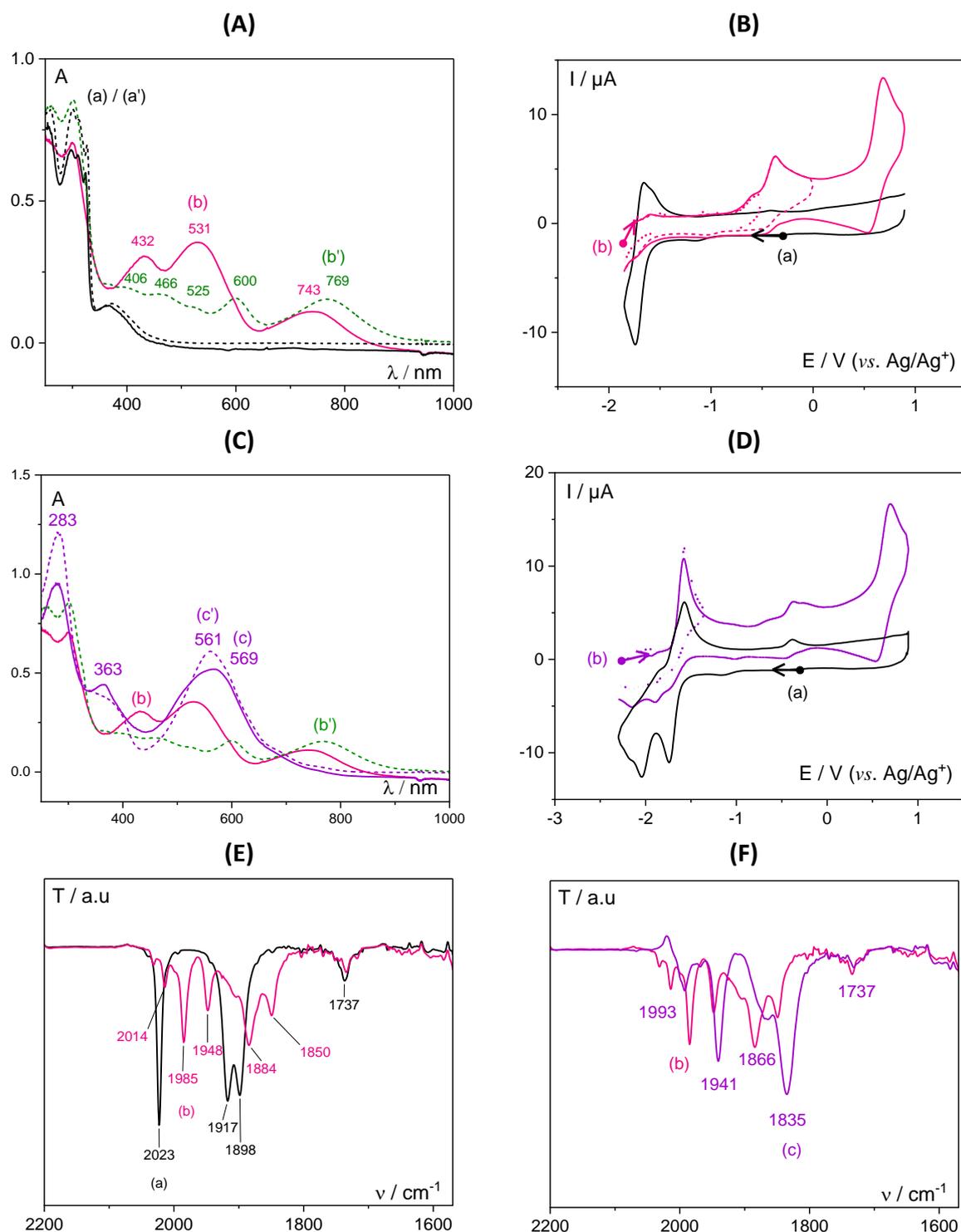


Figure 24 : 0.5 mM dans CH_3CN + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, sous Ar (a) **ReL6**, (b) **ReL6 \bullet^+** (après $E_{app} = -1.77$ V) et (c) **ReL6 $^{2\bullet-}$** (après $E_{app} = -2.30$ V); (A) et (C) spectres d'absorption UV-Vis (en pointillés : (a') **ReL2**, (b') **ReL2 \bullet^+** et (c') **ReL2 $^{2\bullet-}$**); (B) et (D) courbes de VC sur GC (3 mm) à $\nu = 100$ mV s^{-1} ; (E) et (F) spectres IR.

Le spectre IR (Figure 24.E) conforte notre hypothèse de la présence d'un mélange d'espèces après électrolyse. Les bandes $\text{C}=\text{O}$ à 1985, 1948, 1884 et 1850 cm^{-1} sont attribuées au dimère, par analogie au complexe Re-bpy [21,26] et **ReL2**. Les deux bandes à 2014 et 1904 cm^{-1} ,

pourraient être attribuées au complexe $[\text{Re}^0(\text{L6})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^*$ qui est l'espèce intermédiaire de la dimérisation par analogie avec $[\text{Re}^0(\text{bpy})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})]^*$ qui a été mis en évidence par Johnson et al. ($\nu_{\text{C}=\text{O}} = 2011$ et 1895 cm^{-1}).^[21] Cette espèce n'est pas observée sur la courbe de VC car elle a des propriétés redox similaires au dimère. L'observation de cette espèce radicalaire par IR à l'échelle de temps de l'expérience (spectre enregistré ex-situ et en BAG) est possible parce que le radical n'est pas trop réactif, et suffisamment stabilisé par les effets électroniques induits par les ligands carbonyle σ -donneur et la bpy. Celle-ci est, dans ce cas, substituée de façon non symétrique par un méthyle, donneur d' e^- , et $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ accepteur d' e^- mais non conjugué au cycle aromatique de la bpy.

Après une deuxième électrolyse mono-électronique, on trouve des caractéristiques redox similaires à ReL2^{2-} (Figure 17.B) à savoir, le pic d'oxydation de $[\text{Re}^0(\text{L6}^{\bullet})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ (Figure 23.D-b) et on confirme en IR par la présence de deux bandes $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à 1941 et 1835 cm^{-1} dues à $[\text{Re}^0(\text{L6}^{\bullet})(\text{CO})_3]^-$ présent en équilibre avec $[\text{Re}^0(\text{L6}^{\bullet})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ en moindre proportion (1993 , 1869 et 1864 cm^{-1} ; Spectre IR (c) de la Figure 24.F)

Il est important de noter qu'après les deux réductions, la bande C=O de la fonction ester (1737 cm^{-1}) n'est quasiment pas impactée. En UV-Vis (Figure 24.D-c), la bande large à 569 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) est décalée de 8 nm par rapport à ReL2^{2-} et la bande à 432 nm disparaît, ce qui est une indication que l'espèce à l'origine de cette absorption est bien une espèce intermédiaire de transition entre ReL6 et ReL6^{2-} . Comme relaté précédemment pour ReL5 ces études sont préliminaires et devront être complétées.

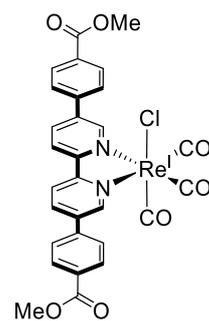
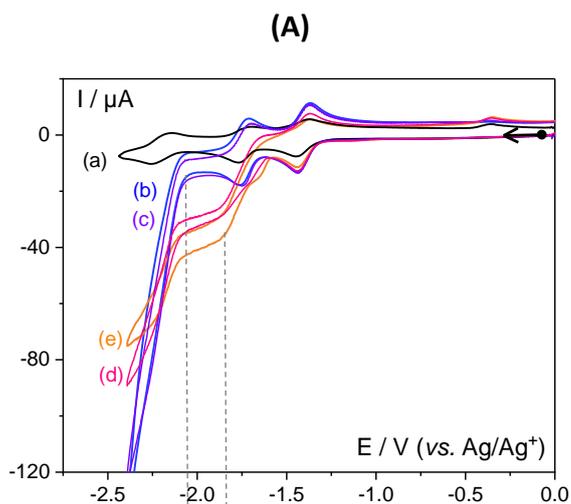
Malgré tout, nous pouvons dire que ReL6^{2-} et ReL2^{2-} présentent une structure électronique similaire et que le centre métallique de ces complexes, initialement Re(I) , peut être réduit à deux électrons en Re(0) , qui est l'espèce active pour la catalyse de l'ERCO₂. Concernant ReL5^{2-} , la réduction bi-électronique entraîne probablement la formation d'une espèce où les électrons sont fortement délocalisés vers le ligand sans être stabilisés sur la fonction ester comme dans le cas de ReL1 . Au vu de cette conclusion, il était intéressant d'avoir une idée des propriétés catalytiques de ReL5 et ReL6 pour l'ERCO₂

V.4. Propriétés catalytiques de **ReL5** et **ReL6** pour l'ERCO₂

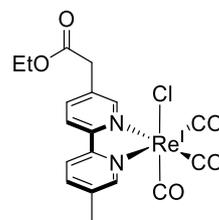
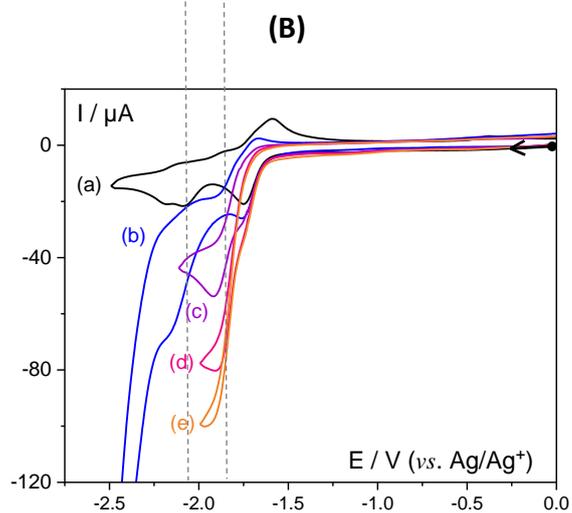
La Figure 25 illustre les courbes de VC sous Ar, en présence de CO₂ et après ajouts successifs de 1, 5 et 10 % (v/v) de H₂O, des deux complexes **ReL5** (A) et **ReL6** (B). Dans le cas de **ReL5**, et en accord avec nos conclusions ci-dessus, en présence de CO₂, le courant catalytique est observé lorsque le complexe est tri-réduit (Figure 25.A-b).

C'est uniquement, après ajout de H₂O (10/0.5 v/v), que le courant catalytique est déplacé sur la deuxième vague de réduction. On remarque que les courbes de VC (d) et (e) de la Figure 25.A sont modifiées par rapport à celle de **ReL5**. Lors de l'ajout d'eau, une nouvelle espèce est générée après la première réduction (interaction H₂O/**ReL5**^{*}), elle se réduit irréversiblement avant **ReL5**^{*} à $E_{pc} = -1.67$ V et semble favoriser la RRCO₂. A l'avenir, il serait intéressant d'étudier par SEC la réactivité de **ReL5** sous Ar et sous CO₂ en présence d'H₂O, afin de comprendre la réactivité de ce complexe. Nous n'avons pas étudié pour le moment en détail cette réactivité mais nous avons néanmoins conduit une électrocatalyse de la RRCO₂ à -1.80 V. Un Rf_{CO} de 78 % a été obtenu (+ 10 % (v/v) de H₂O / Q = 33 C / j = 0.54 mA cm⁻² / S_{app} = 5.86 cm² / ET = feutre de carbone).

Concernant **ReL6**, les propriétés catalytiques (Figure 25.B) sont identiques à celles de **ReL2** et **Re-bpy**. Le courant catalytique débute lorsque le complexe est réduit à deux électrons {**Re**⁰L2^{*}}. L'ajout d'eau entraîne un déplacement du pic caractéristique de la réaction de catalyse juste après la première réduction. En condition homogène hydro-organique (10/0.1 V/V) une électrolyse à -1.80 V a été réalisée. Uniquement du CO a été détecté avec un Rf de 100 % (Q = 60 C / j = 1.27 mA cm⁻² / S_{app} = 3.14 cm² / ET = feutre de carbone).



$E_{app} = -1.8 \text{ V}$ dans DMF/H₂O
(10/1)
R_f = 78 % CO
(Q = 33 C, j = 0.54 mA cm⁻²)



$E_{app} = -1.8 \text{ V}$ dans CH₃CN/H₂O
(10/0.1)
R_f = 100 % CO
(Q = 60 C, j = 1.27 mA cm⁻²)

Figure 25 : Courbes de VC sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (a) sous Ar, (b) sous CO₂ et (c, d et e) après additions de 0.1, 0.5 et 1 mL de H₂O dans 10 mL ; (A) 1 mM de ReL5 dans DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ ; (B) 1 mM de ReL6 dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆.

VI. Conclusion

Dans cette première partie nous avons relaté les résultats de l'étude de complexes de rhénium tris carbonyle bipyridine portant des substituants de type ester (méthyliques et phosphoniques), imitant des fonctions d'ancrage possibles pour l'immobilisation de ces derniers. Dans les 6 complexes mis en œuvre, les fonctions esters étaient soit conjuguées à la bpy (**ReL1**, **ReL3** et **ReL5**) soit séparées par un espaceur de type méthylène (**ReL2**, **ReL4** et **ReL6**). Dans le cas de **ReL5**, bien que le phényle espaceur soit un système conjugué, nous avons observé un comportement redox différent de ceux de **ReL1** et **ReL3**. En effet, la distance entre la fonction ester et la bpy induite par le phényle et le fait qu'il ne soit pas forcément coplanaire à la bpy pourraient expliquer ce comportement.

Nous avons montré que les substituants conjugués à la bpy ont un effet délétère sur l'activité catalytique, car la réduction classique à deux électrons, permettant de générer l'espèce catalytique, engendre dans ce cas une délocalisation des électrons sur les esters, empêchant ainsi la réduction du métal. Le Re reste au degré d'oxydation +I et n'a pas un caractère assez nucléophile pour permettre la coordination du CO₂, étape clé pour initier et activer l'électroréduction du CO₂. Que les groupes esters soient en position 5,5' ou 4,4' sur la bpy, le comportement électrochimique est identique. Par SEC, dès la première réduction nous avons montré que pour **ReL1**, **ReL3** et **ReL5** la formation d'un dimère à liaison Re(0)-Re(0) n'était pas observée à cause de la présence des EWG sur la bpy qui empêchent la réduction du centre métallique. Ceci explique aussi le fait qu'il n'y a pas de décoordination du ligand chloro associé à cette 1^{ère} réduction (liaison Re(I)-Cl forte). Malgré tout, **ReL5** réduit, en présence d'eau sous CO₂, active la réaction de réduction du CO₂ ce qui n'a pas été observé pour **ReL1** et **ReL3**. Nous avons envisagé que la structure non planaire de **L5** et la distance entre le centre métallique et les fonctions esters, atténuent la délocalisation électronique. En présence de cet espaceur un effet catalytique est observé avec **ReL5** sous CO₂ et en présence d'un acide de Brønsted (H₂O) via une espèce issue de l'interaction H₂O/**ReL5**^{•-}.

Nous avons montré que les groupements esters, modèles de fonctions permettant l'immobilisation des complexes, non conjugués avec la bpy (**ReL2**, **ReL4** et **ReL6**) ne perturbaient pas l'activité catalytique des complexes. Ces derniers catalyseurs montrent une efficacité de l'ERCO₂ en CO (70 < R_f < 100 %) lorsque les espèces sont sous leur forme réduite.

Cette étude électrochimique fondamentale de complexes de Re souligne que, d'une façon plus générale, l'hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires sur des surfaces d'électrodes par le biais ou non d'un matériau hôte, doit être réalisée de manière judicieuse avec la fonction adéquate, afin de préserver l'activité catalytique du catalyseur. Le schéma ci-dessous (Figure 26) résume nos résultats.

Afin de trouver le meilleur candidat pour préparer des matériaux hybrides catalyseurs moléculaires/LSH ou LDH, la deuxième partie de ce chapitre va être consacrée à l'étude de complexes avec des ligands bpy substitués par des fonctions acides carboxyliques.

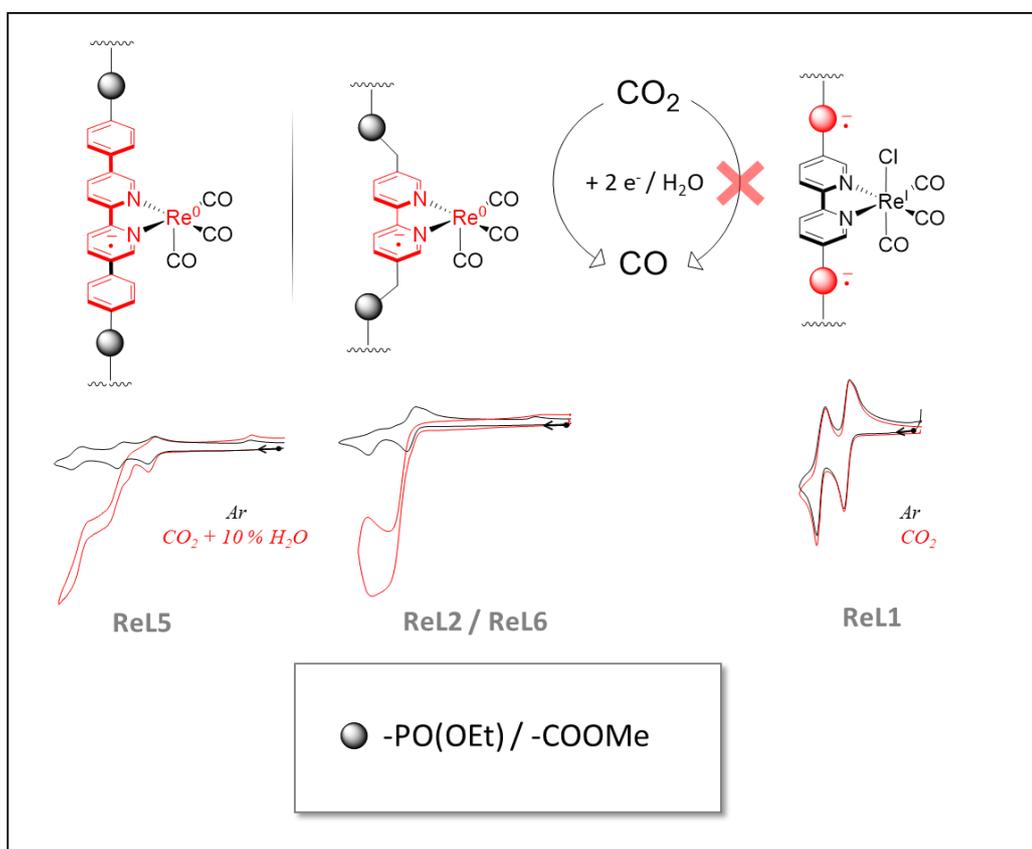


Figure 26 : Schéma résumant nos résultats pour la catalyse de la RRCO_2 avec des complexes de Re.



Partie 2 :

*Etude des propriétés électrochimiques
en solution de complexes de rhénium
carbonyle bipyridine fonctionnalisée
par des acides carboxyliques*



I. Étude des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de **ReL1-ac**, **ReL5-ac** et **ReL6-ac**

Dans La première partie, nous avons discuté des propriétés physicochimiques et catalytiques de complexes de rhénium tris carbonyles chloro comportant des bpy substituées par des groupements ester, cependant, les fonctions nécessaires à l'immobilisation de ces complexes pour la synthèse de matériaux hybrides, sont des fonctions anioniques telles que par exemple des carboxylates, phosphonates et sulfonates. Ils conduisent à des interactions électrostatiques ou covalentes avec les matériaux hôtes LDH et LSH, respectivement (cf. Chapitre I). Dans cette partie, nous présenterons les complexes dont la bpy est substituée en 5,5' avec des fonctions acides carboxyliques : **ReL1-ac** ^[19], **ReL5-ac** ^[36] et **ReL6-ac** (Figure 27), soit conjuguées soit séparées de la bpy par un phénylène ou un méthylène.

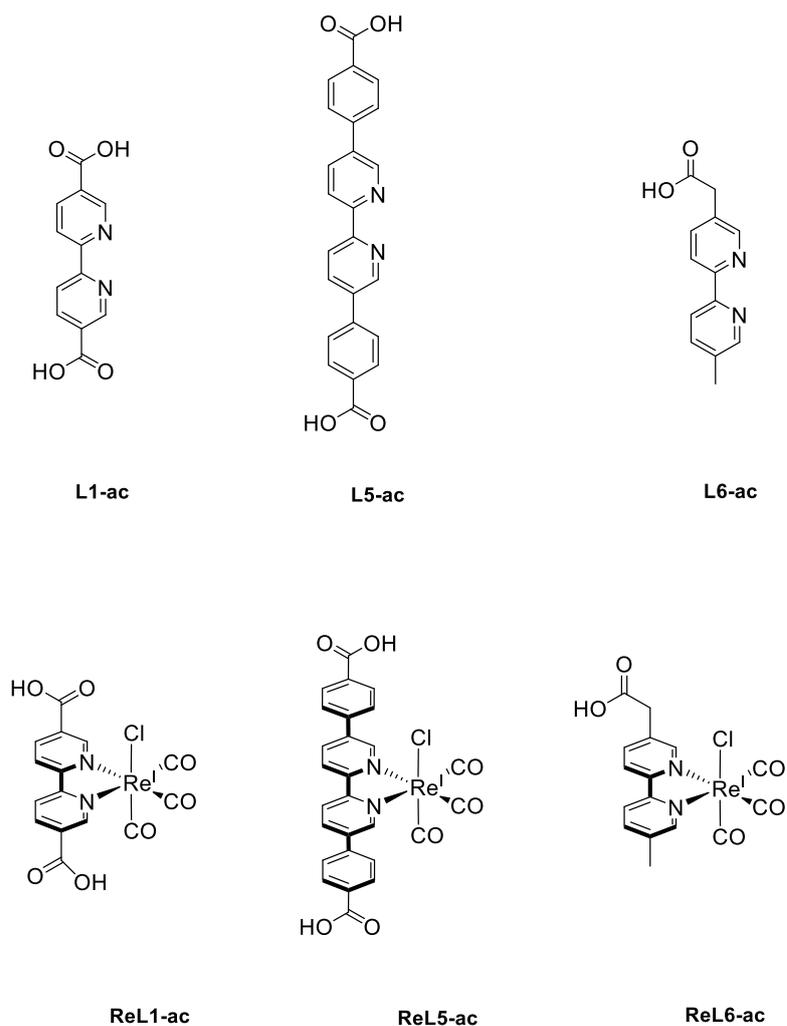


Figure 27 : Ligands et complexes comportant des fonctions acides carboxyliques

ReL5-ac et **ReL6-ac** ne sont pas solubles dans CH_3CN donc nous avons réalisé les études électrochimiques analytiques dans le $\text{DMF} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, et **ReL1-ac** a été étudié dans les électrolytes CH_3CN et DMSO (mêmes propriétés quel que soit le milieu d'étude).

I.1. Propriétés électrochimiques de **ReL1-ac**

Concernant la synthèse du complexe **ReL1-ac**, elle a été réalisée selon le protocole décrit par Wang et al.^[19] Sous Ar, la courbe de VC de **ReL1-ac** Figure 28.A est identique à celle de **ReL1** (Figure 10.A).

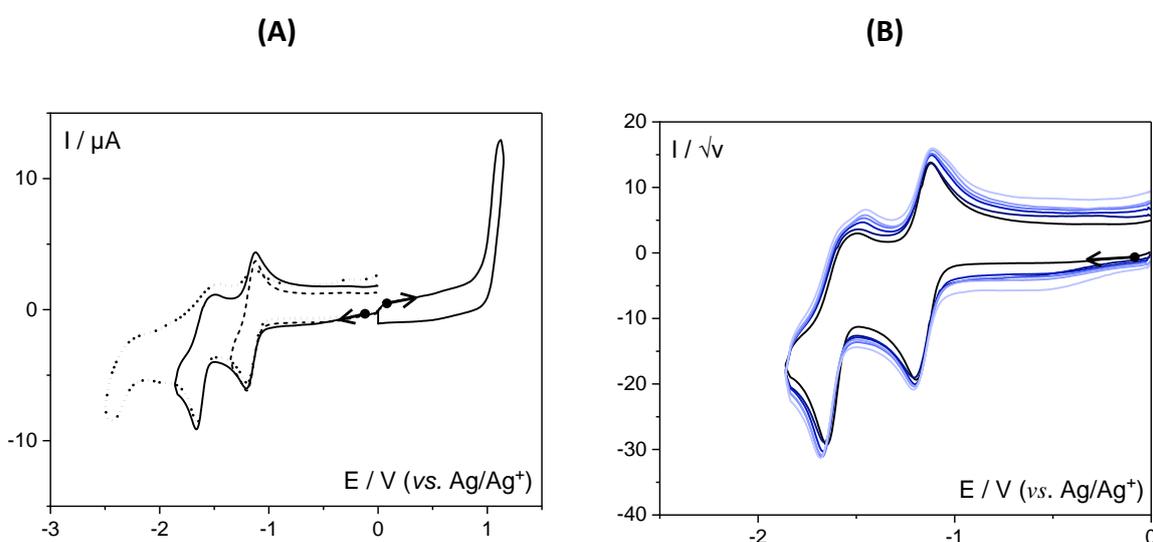


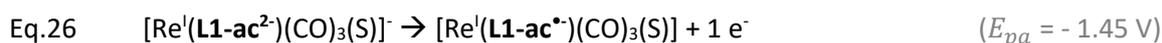
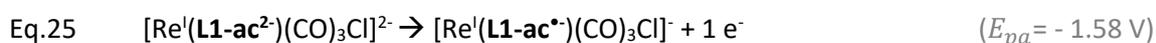
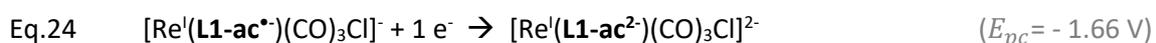
Figure 28 : $\text{DMF} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6 + 0.5 \text{ mM}$ de **ReL1-ac** sous Ar ; (A) courbes de VC sur GC (3 mm), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; (B) courbes de VC normalisées $v = 50, 100, 200, 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Les systèmes redox en réduction sont décalés vers des valeurs plus négatives du fait de l'effet accepteur d'électrons de $-\text{COOH}$ légèrement plus prononcé que celui de $-\text{COOMe}$ ($\Delta E^0 = 50$ et 60 mV ; Tableau 7). En oxydation le potentiel n'est pas modifié. Ces observations confirment que l'oxydation est centrée sur le centre métallique ($\text{Re}^{\text{II/I}}$) et la réduction sur le ligand **L1-ac**. L'étude par VC à différentes vitesses de balayage, fait apparaître plusieurs pics anodiques (Figure 28.B). Par analogie avec nos précédentes interprétations dans le cas des propriétés de **ReL1**, il est très probable qu'après les deux premières réductions il y ait décoordination partielle du ligand Cl^- pour former le complexe solvaté (Eq.23 à 28 avec $S = \text{Solvent}$).

Tableau 7 : Données relatives à **ReL1** et **ReL1-ac** dans CH₃CN ou DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆.

| | Red 1 E_x^0 (V) (ΔE_p (mV)) | Red 2 E_y^0 / V (ΔE_p (mV)) | Ox Re^{II/I} E_{pa} (V) | UV-Vis λ_{max} (nm) | IR $\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹) | Solvant |
|----------------|---|---|---|---------------------------------------|--|--------------------|
| ReL1 | - 1.10 (70) | - 1.47 (130) | + 1.14 + 1.54 | 307, 417 | 2026, 1921, 1907 | CH ₃ CN |
| ReL1-ac | - 1.15 (70) | - 1.53 ^(a) | + 1.13 ^(b) | 305, 411 | 2025, 1920, 1906 | CH ₃ CN |
| ReL1-ac | - 1.17 (70) | - 1.66 ^(a) | + 1.12 ^(b) | 308, 400 | 2021, 1915, 1899 | DMF |

(a) système irréversible / (b) non mesurable



Après réduction à 1 e⁻ à potentiel imposé de -1.35 V, la courbe de VC montre un système réversible en oxydation et ceci aussi bien dans le DMF que dans CH₃CN (Figure 29.A) et de façon similaire à ce qui avait été obtenu pour **ReL1** (Eq. 23). La solution initiale jaune orange devient verte (Figure 29.B ; $\lambda_{max} = 405$ et 637 cm⁻¹). Bien que les expériences soient réalisées en BAG sous Ar, **ReL1-ac[•]** n'a pas pu être caractérisé par IR car cette espèce n'est pas suffisamment stable lors du transfert de la solution d'électrolyse de la cellule d'électrochimie à la cellule IR.

Après une seconde électrolyse à $E_{app} = -1.85$ V, la couleur de la solution ne change plus, elle devient juste moins intense, en effet, le spectre d'absorption UV-Vis présente des bandes d'absorption de faible intensité (Figure 29.C). En VC nous n'observons pas de systèmes redox caractéristiques du complexe réduit. Uniquement le système redox des Cl⁻ décoordonnés est présent dans la solution (Figure 29.D). En conséquence, après l'ajout d'un deuxième électron sur **ReL1-ac[•]**, soit le complexe se décompose en une espèce non électroactive, soit il précipite. Dans CH₃CN, l'espèce mono-réduite était encore moins stable que dans le DMF donc la deuxième réduction n'a pas été réalisée. Nous avons testé aussi le DMSO mais l'expérience

n'a pas été plus concluante. Toutefois, les études électrochimiques et de SEC de **ReL1-ac** ont montré des propriétés redox identiques à celle de son complexe analogue ester, **ReL1** bien qu'il n'ait pas été possible de caractériser l'espèce di-réduite du fait de son instabilité.

Au vu des résultats, obtenus pour **ReL1-ac**, nous nous sommes tournés vers l'étude de **ReL5-ac** et **ReL6-ac**.

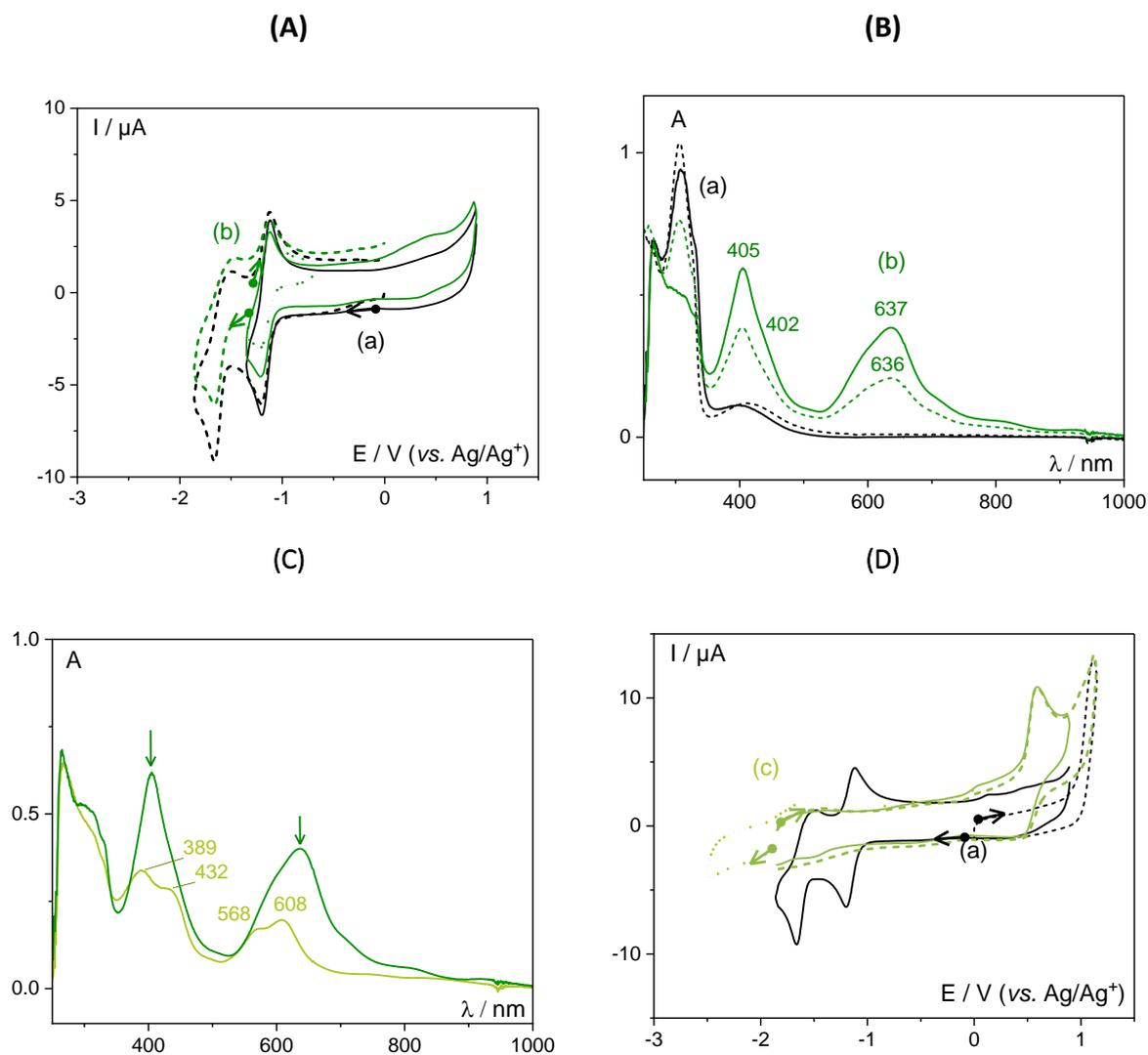


Figure 29 : 0.5 mM de (a) **ReL1-ac**, (b) **ReL1-ac^{•-}** (après $E_{app} = -1.35$ V) et (c) **ReL1-ac²⁻** (après $E_{app} = -1.85$ V) dans DMF + 0.1 M n -Bu₄NPF₆, sous Ar ; (A) et (D) courbes de VC sur GC (3 mm) à $v = 100$ mV s⁻¹ ; (B) et (E) spectres d'absorption UV-Vis avant et après électrolyses exhaustives (traits pleins dans DMF et pointillés dans CH₃CN + 0.1 M n -Bu₄NPF₆).

I.2. Propriétés électrochimiques de ReL5-ac

I.2.a. Synthèses de L5-ac et ReL5-ac

Les ligands **L5-ac** et **ReL5-ac** ont été synthétisés par nos collaborateurs de l'ENS Lyon. Tout d'abord **L5-ac** a été obtenu en hydrolysant **L5** avec NaOH en s'inspirant d'un protocole décrit dans la littérature.^[35] La synthèse de **ReL5-ac** avait déjà été publiée par Huang et al. Dans ce protocole, la complexation était réalisée dans le méthanol et exigeait 7 jours de reflux.^[38] Nos collaborateurs ont utilisé le même protocole que pour **ReL5**, c'est-à-dire en utilisant une irradiation par micro-onde pour synthétiser **ReL5-ac**, un rendement de 85 % a été obtenu. Par rapport à ce qui a été précédemment décrit par Huang et al.^[39] le rendement obtenu pour le complexe est similaire mais le temps de réaction est largement optimisé par la méthode micro-onde puisqu'il est de 2 h.

I.2.b. Propriétés redox de ReL5-ac

Dans la partie 1 de ce chapitre, nous avons détaillé les propriétés électrochimiques et catalytiques de **ReL5**, nous allons maintenant comparer les propriétés de **ReL5** et **ReL5-ac**.

Dans la région anodique (Figure 30), l'oxydation du centre métallique dans **ReL5-ac** est présente à $E_{pa} = + 1.03$ V. Il y a un déplacement -30 mV par rapport à **ReL5**. Dans la région cathodique, les courbes de VC montrent un premier système mono-électronique quasi réversible à $E_{21}^0 = -1.46$ V ($\Delta E = 110$ mV). Le deuxième système est constitué de deux systèmes irréversibles à -1.80 et -1.89 V.

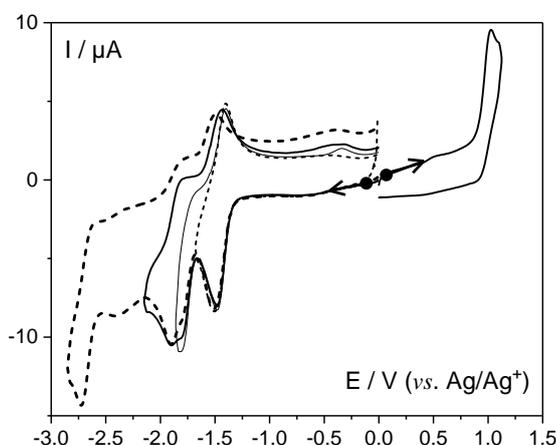


Figure 30 : Courbes de VC dans DMF + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ de 0.5 mM **ReL5-ac** sur GC (3 mm) à $v = 100$ mV s⁻¹, sous Ar.

Tous les systèmes redox de **ReL5-ac** sont déplacés cathodiquement par rapport à **ReL5** (Tableau 8), en cohérence avec la diminution de l'effet attracteur des acides par rapport aux fonctions ester. À l'échelle de temps de la VC, pour expliquer les deux réductions à -1.80 V et -1.89 V nous avons émis l'hypothèse que la première réduction conduisait à la rupture de la liaison Re-Cl et générerait un mélange de complexes ($[\text{Re}^{\text{I}}(\text{L5-ac}^{\bullet-})(\text{CO})_3\text{Cl}]^- + [\text{Re}^{\text{I}}(\text{L5-ac}^{\bullet-})(\text{CO})_3(\text{DMF})]^-$) réductibles. D'après la littérature, dans un solvant tel que le DMF le complexe mono-réduit solvaté est favorisé par rapport au complexe Re-bpy en milieu aprotique.^[22] La deuxième proposition est que l'espèce mono-réduite est décarbonylée pour former $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{L5-ac}^{\bullet-})(\text{CO})_2(\text{DMF})_2]$. Afin de caractériser les espèces mono et di-réduites de **ReL5-ac**, deux réductions exhaustives mono électroniques successives ont été étudiées par SEC.

Tableau 8 : Données redox, et spectroscopiques de **ReL5** et **ReL5-ac** dans DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆.

| | Red 1: E_x^0 / V ($\Delta E_p / \text{mV}$) | Red 2: E_y^0 / V ($\Delta E_p / \text{mV}$) | Ox $\text{Re}^{\text{II/I}}$ $E_{pa} (\text{V})$ | $\lambda_{\text{max}} (\text{nm})$ | $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (cm^{-1}) |
|----------------|---|---|---|------------------------------------|---|
| ReL5 | - 1.41 (70) | - 1.72 (80) | + 1.06 | 352 | 2021, 1917, 1898 |
| ReL5-ac | - 1.46 (110) | - 1.80 ^(a) et -1.89 V ^(a) | + 1.03 | 354 | 2020, 1917, 1896 |

^(a) *Système irréversible*

Après réduction de **ReL5-ac** ($E_{\text{app}} = -1.63 \text{ V}$), la courbe de VC indique que la totalité des Cl⁻ ont été libérés (Figure 31.A). **ReL5-ac**^{•-} s'oxyde réversiblement à $E_{21}^0 = -1.46 \text{ V}$. En réduction, les deux systèmes redox sont toujours présents ; le produit majoritaire est celui qui se réduit à -1.89 V. D'après les analyses spectroscopiques, on confirme que la réduction est localisée sur le ligand tout comme pour **ReL5**. En effet, le spectre d'absorption UV-Vis de **ReL5-ac**^{•-} a la même allure que celui de **ReL5** (Figure 31.B ; $\lambda_{\text{max}} = 478, 515, 778 \text{ et } 869 \text{ nm}$). Deuxièmement, le spectre IR montre trois bandes C≡O à 1999, 1888 et 1866 cm^{-1} pour le produit majoritaire ($\Delta\nu = 22, 28 \text{ et } 31 \text{ cm}^{-1}$ rapport à **ReL5-ac**). Il faut noter que l'espèce mono-réduite n'est pas très stable, néanmoins, nous avons pu confirmer que l'espèce majoritaire était $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{L5-ac}^{\bullet-})(\text{CO})_3(\text{DMF})]$.

La deuxième réduction exhaustive à $E_{\text{app}} = -1.90 \text{ V}$ génère une nouvelle espèce en solution et un précipité noir. La courbe de VC de **ReL5-ac**²⁻ (Figure 31.C) montre un système réversible

à $E_{22}^0 = -1.56$ V ($\Delta E = 80$ mV) à un potentiel moins négatif que le potentiel de réduction **ReL5-ac^{•-/2-}**.

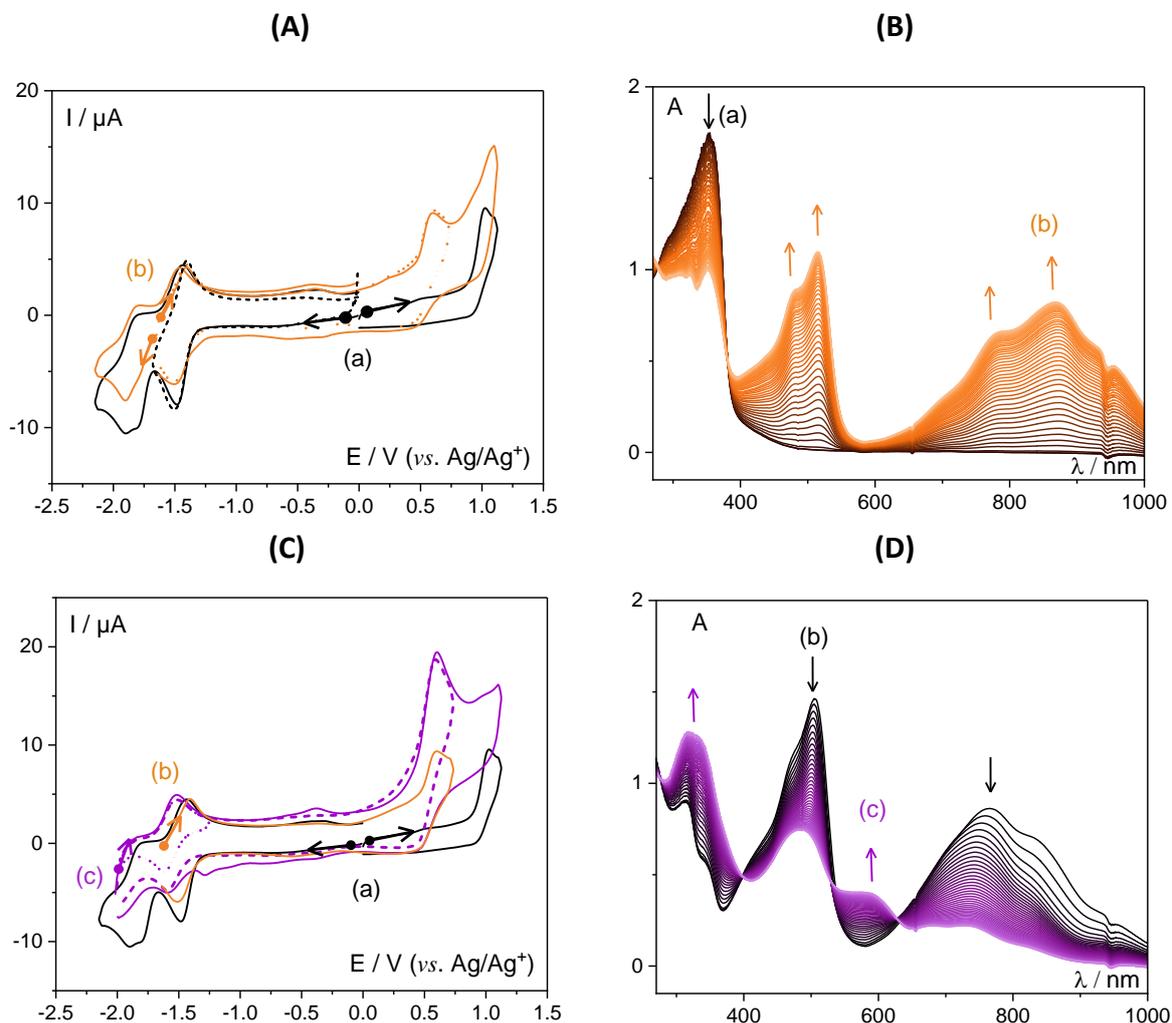


Figure 31 : 0.5 mM de (a) **ReL5-ac**, (b) **ReL5-ac^{•-}** et (c) **ReL5-ac²⁻** dans DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆, sous Ar ; (b) et (c) courbes obtenues après 2 électrolyses à 1 e⁻ exhaustives successives à -1.63 V et -1.90 V ; (A) et (C) courbes de VC sur GC (3 mm) à $v = 100$ mV s⁻¹ ; évolution des spectres d'absorption UV-Vis au cours des électrolyses à (B) $E_{app} = -1.63$ V et (D) $E_{app} = -1.90$ V.

Dans la région anodique on note que l'intensité du signal au potentiel de **Cl^{•-/}** double en intensité. Sachant que dès la première réduction les chlorures ont été décoordinés, nous pouvons penser que le complexe électrogénéré s'oxyde aux alentours de +0.50 V. Le spectre d'absorption UV-Vis de **ReL5²⁻**, montre des bandes d'absorption à $\lambda_{max} = 323, 483$ et 587 nm (Figure 31.D) et l'évolution des spectres au cours de l'électrolyse à -1.90 V, correspond à une réaction chimique de transformation simple de **ReL5^{•-}** (présence de 4 points isobestiques). Le spectre IR, avec des bandes CO de la faible intensité, n'a pu être exploité. À ce jour, par

manque de temps, cette espèce n'a pas été identifiée, cependant plus loin, nous discuterons des propriétés catalytiques de **ReL5-ac** en présence de CO_2 .

Il est important de souligner que la croissance d'un dépôt est observée en répétant les cycles de potentiels dans une plage allant de - 2.00 V à + 1.30 V (Figure 32). Une étude plus approfondie à l'avenir pourrait être pertinente pour identifier la nature de l'espèce qui est électrodéposée, sa stabilité et si elle est un catalyseur pour l'ERCO₂.

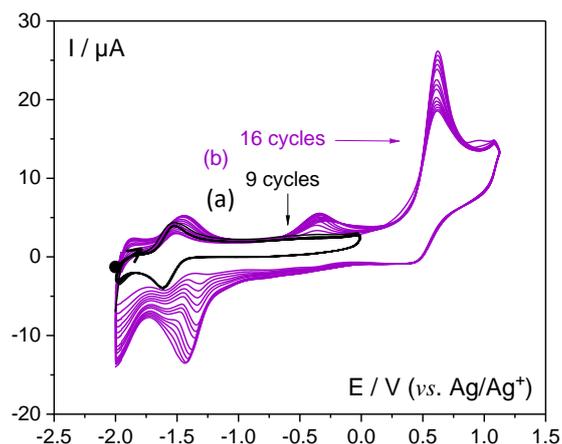


Figure 32 : Courbes de VC dans DMF + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ + 0.5 mM de **ReL5-ac**²⁻ sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sous Ar ; (a) 9 cycles entre - 2 et + 0 V et (b) 16 cycles entre - 2 et + 1.2 V.

I.3. Propriétés électrochimiques de **ReL6-ac**

I.3.a. Synthèses de **L6-ac** et **ReL6-ac**

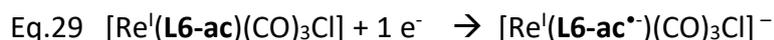
La synthèse de **L6-ac** a été détaillée lors de la synthèse de **L6** (cf. Partie I.V.1.b). **L6-ac** n'a pas pu être obtenu pur. En effet, pour former **L6-ac**, **L6** est traité avec HCl (cf. partie expérimentale) et bien que le ligand ait subi plusieurs lavages ou recristallisations, les Cl^- n'ont pas pu être complètement éliminés. La RMN du ligand est correcte, seule la courbe de VC confirme la présence d'ions Cl^- . Cette observation a été confirmée suite à l'analyse par VC **ReL6-ac**. Malheureusement, nous n'avons pas pu consacrer suffisamment de temps pour la purification du ligand **L6-ac** et de **ReL6-ac**.

ReL6-ac a été obtenu à partir d'un mélange équimolaire de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ et de **L6-ac** dans une solution de MeOH/toluène (10/20 ; V/V) en condition inerte, à reflux pendant 18 h. Le précipité jaune obtenu a été filtré et lavé avec Et_2O . 140 mg de **ReL6-ac** + $x\text{Cl}^-$ ont été obtenus.

1.3.b. Propriétés redox de ReL6-ac

Comme mentionné précédemment, dans la région anodique de la courbe de VC de **ReL6-ac** la présence des Cl⁻ libres est mise en évidence par la présence d'un pic anodique intense à $E_{pa} = + 0.63$ V (Figure 33). Au-delà de ce potentiel, à $E_{pa} = + 1.02$ V, l'oxydation du centre métallique $[Re^{II/I}(L6-ac)(CO)_3Cl]^{+/0}$ est également observée.^[22]

La courbe de VC de **ReL6-ac** est similaire à celle de **ReL6**, bien que les deux complexes aient été étudiés dans différents solvants (DMF et ACN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ respectivement). Au vu de l'intensité des systèmes redox, on peut estimer la concentration de **ReL6-ac** à 0.5 mM. Tout d'abord, Les courbes de VC montrent un premier système mono-électronique réversible à $E_{23}^0 = -1.79$ V ($\Delta E = 80$ mV ; Eq.29). La deuxième réduction est irréversible à $E_{pc} = -2.24$ V, elle implique la réduction du centre métallique et la décoordination partielle du ligand Cl⁻ (Eq. 30). Au balayage retour, l'oxydation de $[Re^I(L6-ac^*)(CO)_3(DMF)]$ est clairement marquée ($E_{pa} = -1.57$ V).



Avec un substituant acide carboxylique l'effet électroattracteur est atténué puisqu'il y a un déplacement cathodique des systèmes par rapport à ceux de **ReL6**.

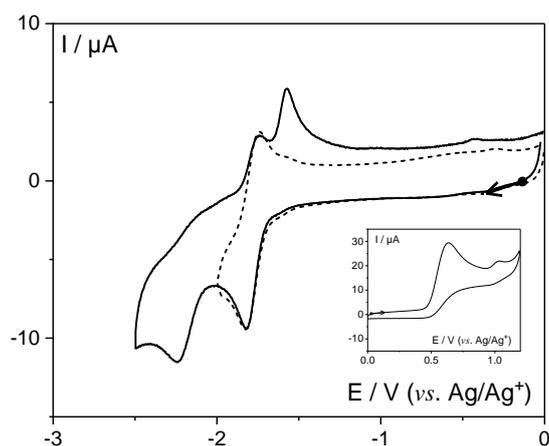


Figure 33 : Courbes de VC dans DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ de ≈ 0.5 mM **ReL6-ac** sur GC (3 mm) à $v = 100$ mV s⁻¹, sous Ar ; Dans l'encart est représenté la courbe de VC en oxydation.

Lors de la réduction exhaustive à -1.92 V (Figure 34.A,B et E) l'UV, le spectre IR et la courbe de VC montrent qu'il y a formation du dimère $[Re^0(L6-ac)(CO)_3]_2$ (comme avec **ReL2**, **ReL4** et

ReL6). Le spectre d'absorption UV-Vis présente deux bandes de TC métal-métal à 580 et 722 nm.^[25] La solution initialement jaune devient bleue foncée. Pour rappel, dans CH₃CN, l'espèce **ReL2^{•-}** est verte foncée (λ_{\max} = 600 et 792 nm) comme le dimère [Re(**bpy**)(CO)₃]₂ (λ_{\max} = 455, 590, 780 nm)^[26] tandis que **ReL6^{•-}** est magenta (λ_{\max} = 432, 531 et 743 nm). On observe entre ces espèces des différences entre l'énergie des bandes d'absorption et d'autre part, des différences d'intensités relatives entre chaque bande. Ce phénomène est probablement lié au fait que **ReL6^{•-}** et **ReL6-ac^{•-}** ne contient pas uniquement une espèce dimérique en solution.

La courbe de VC de **ReL6-ac^{•-}** permet d'identifier le monomère [Re^I(**L6-ac^{•-}**)(CO)₃(DMF)] à $E_{pa} = -1.57$ V en plus du dimère [Re⁰(**L6-ac**)(CO)₃]₂ à $E_{pa} = -0.40$ V (Figure 34.B) malgré la présence de Cl⁻ dans l'échantillon étudié. Sur le spectre IR, enregistré ex-situ, seules les 4 bandes C≡O caractéristiques du dimère (1982, 1943, 1888 et 1846 cm⁻¹; Figure 34.E et Tableau) sont mises en évidence.

Une seconde réduction à -2.40 V permet d'obtenir l'espèce penta coordonnée, [Re⁰(**L6-ac^{•-}**)(CO)₃]⁻ de couleur violette foncée intense avec une bande d'absorption large et intense à 570 nm et un épaulement à 547 nm. Cette espèce s'oxyde à $E_{pa} = -1.57$ V, et présente trois bandes $\nu_{(C=O)}$ à 1935, 1831 et 1825 cm⁻¹ (Figure 34.C et D et E, Tableau 9).

Tableau 9 : Données UV-Vis et IR relatives à **ReL6-ac** dans DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆.

| Complexes | λ_{\max} (nm) | $\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹) |
|--|-----------------------------------|---------------------------------|
| [Re ^I (L6-ac)(CO) ₃ Cl] | 313, 328, 364 | 1993, 1869, 1864 |
| [Re ⁰ (L6-ac)(CO) ₃] ₂ | 271, 295 (sh), 580, 722 | 1982, 1943, 1888, 1846 |
| [Re ⁰ (L6-ac^{•-})(CO) ₃] ⁻ | 279, 347, 360, 371, 547 (sh), 575 | 1935, 1831, 1825 |

Pour conclure, ajouter un méthylène entre le ligand bpy et la fonction acide carboxylique permet de générer par réduction à 2 électrons l'espèce di-réduite, [Re⁰(**L6^{•-}**)(CO)₃]⁻, attendue comme espèce active de l'ERCO₂. Encore une fois, nous avons montré que les complexes fonctionnalisés par une bpy-ester, étaient de bons modèles pour anticiper les propriétés électrochimiques des complexes substitués pas des bpy-acides carboxyliques.

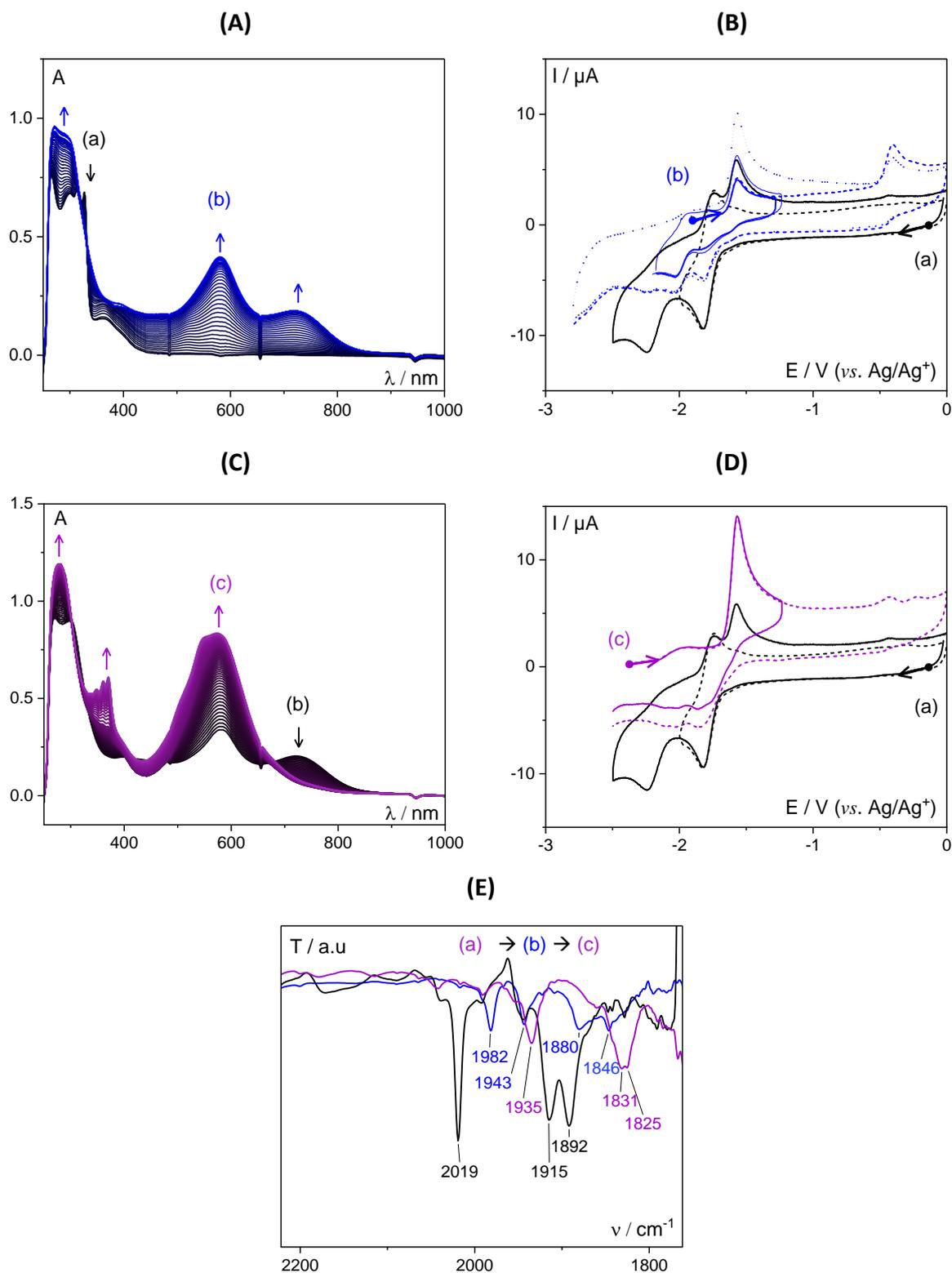


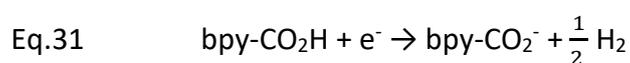
Figure 34 : : 0.5 mM de (a) **ReL6-ac**, (b) **ReL6-ac \bullet^+** (après $E_{app} = -1.92$ V) et (c) **ReL6-ac $^{2\bullet-}$** (après $E_{app} = -2.40$ V) dans DMF + 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, sous Ar ; évolution des spectres d'absorption UV-Vis au cours des électrolyses exhaustives à 1 e $^-$ à, (A) $E_{app} = -1.92$ V et (C) $E_{app} = -2.40$ V ; (B) et (D) courbes de VC sur GC (3 mm) à $\nu = 100$ mV s $^{-1}$ avant et après électrolyses exhaustives ; (E) spectres IR correspondants.

II. Étude des propriétés électrocatalytiques de **ReL1-ac**, **ReL5-ac** et de **ReL6-ac** vis-à-vis de la RRCO₂

Les trois complexes **ReL1-ac**, **ReL5-ac** et **ReL6-ac**, contenant tous une bpy fonctionnalisée par des acides, sont trois candidats potentiels destinés à être incorporés dans les matériaux LOH. Précédemment, les propriétés électrochimiques et SEC ont été décrites sous Ar. Nous avons vu que le potentiel du premier système redox évolue telle que : **ReL1-ac** ($E_{20}^0 = -1.15$) > **ReL5-ac** ($E_{21}^0 = -1.46$) > **ReL6-ac** ($E_{23}^0 = -1.79$ V) en fonction de l'effet attracteur d'électrons du substituant acide de la bpy. Entre chaque E_x^0 , il y a une différence d'environ 300 mV. Conformément aux attentes, le méthylène déconnecte complètement la fonction acide de la bpy, et ce plus efficacement que le phénylène, puisque **ReL6-ac** est plus difficile à réduire.

Ces trois complexes, solubilisés dans DMF + 0.1 M TBAFP₆ saturé en CO₂ ([CO₂] = 206 mM dans DMF) [27] montre que **ReL5-ac** et **ReL6-ac** interagissent avec CO₂ et les courbes de VC montrent un courant catalytique dès la deuxième vague de réduction et non **ReL1-ac** (courbe de VC (b) Figure 35). En effet, que ce soit dans DMF ou CH₃CN (Figure 30), **ReL1-ac** ne montre pas d'activité catalytique, ce qui est en accord avec les conclusions de Kubiak et al. pour le complexe [Re(4,4'bpy(COOH)₂)(CO)₃Cl] [38]. Toutefois en présence de CO₂, le troisième système à -2.05 V est exalté et suivi par un courant catalytique. De plus, Ye al. [40] ont confirmé la production de CO à potentiel -1.8 V vs. NHE dans CH₃CN en présence de 5 % de TFE (v/v)

Comme évoqué précédemment, l'espèce di-réduite **ReL1-ac**²⁻ est instable. Dans le cas du complexe avec le ligand 4,4'bpy-COOH, il est proposé dans la littérature que la réduction du ligand 4,4'bpy-COOH entraîne la déprotonation et la production de dihydrogène selon l'Eq.31. [41-43] Ainsi, la deuxième réduction du complexe **ReL1-ac** qui est irréversible dans le DMF pourrait correspondre à cette réaction.



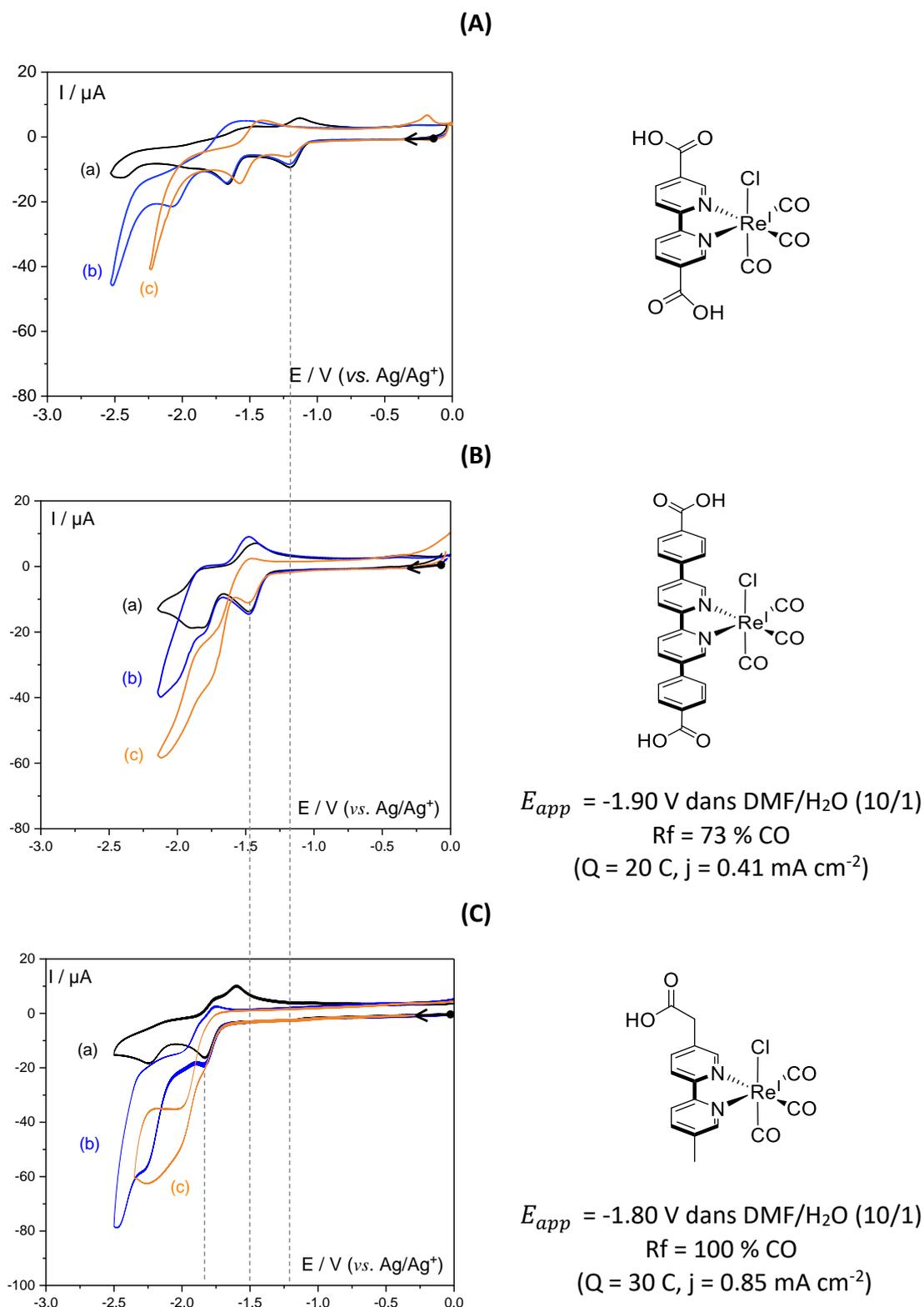


Figure 35 : Courbes de VC dans DMF + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (a) sous Ar, (b) sous CO₂ et (c) sous CO₂ + H₂O (10/1 ; v/v) de 1 mM de (A) ReL1-ac (B) ReL5-ac et (C) ReL6-ac.

Des études démontrent que la réduction électrochimique du complexe cis-[Ru(H₂ dcbpy)₂(NCS)₂] (H₂dcbpy = 4,4'-bpy-COOH) sur des électrodes en platine et de GC, aboutit à une déprotonation partielle des groupes acide carboxylique pour former le complexe cis-[Ru(H-dcbpy)₂(NCS)₂]²⁻. D'autant plus que sur une électrolyse à long terme, l'analyse de H₂ a été détectée par chromatographie en phase gazeuse.^[43] Les courbes de VC sur électrode de Pt indiquent au balayage retour un pic anodique lié à l'hydrogène libéré. Cette observation s'accompagne de la présence de bulles lors de la réduction à l'échelle de temps de la VC. En utilisant une électrode de GC, ce phénomène n'est pas observé.

Lorsque H₂O a été ajouté à **ReL1-ac** en présence de CO₂, on observe sur la courbe de VC (c) de la Figure 35.A, d'une part une diminution en intensité du premier système redox et d'autre part, un déplacement de - 90 mV du deuxième système irréversible. La présence d'H₂O entraîne, certes, un déplacement du courant catalytique vers des potentiels moins négatifs (- 2.10 V), mais celui-ci reste positionné après la deuxième vague de réduction. De ce fait, aucune électrocatalyse n'a été réalisée.

Du point de vue de **ReL5-ac** et **ReL6-ac**, des électrocatalyses ont été effectuées dans un milieu hydro-organique, en présence de CO₂. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse confirment la sélectivité du catalyseur pour la production de CO. Les rendements de l'ERCO₂ sont de 73 et de 100 % ($E_{app} = -1.9$ et -1.8 V), respectivement.

Les courbes de VC (b et c) de la Figure 35.B démontrent que la présence du groupement -Ph-COOH stabilise l'électron de la première réduction sur les orbitales π^* de **L5-ac**, malgré la présence d'H₂O. En revanche, dans le cas de **ReL6-ac** en présence de CO₂ et d'eau, le courant catalytique indique que la RRCO₂ intervient peu de temps après la première réduction.

En conclusion, les études menées en solution et dans un milieu hydro-organique prouvent que **ReL5-ac** et **ReL6-ac** sont tous deux de bons candidats pour être immobilisés dans les matériaux LOH. En effet, la présence de la fonction d'accroche n'altère pas les propriétés électrocatalytiques du complexe contrairement à **ReL1-ac**. Néanmoins, cette étude analytique a été menée en simultané avec nos collaborateurs à l'IPCMS, qui ont développé un matériau hybride type LSH, contenant **ReL1-ac**. Ce sujet est discuté dans la troisième partie ce chapitre II.



Partie 3 :
Immobilisation des complexes de
rhénium carbonyle bipyridine dans des
matériaux hydroxydes métalliques
lamellaires



I. Matériaux hybrides : Zn-LSH-ReL1ac

Pour la première fois, un complexe de rhénium a été intercalé dans un matériau LSH à base de Zn (**Zn-LSH**). La préparation et les caractérisations du matériau hybride, **Zn-LSH-ReL1-ac**, ont été réalisées par Juan Aguirre, post-doctorant à l'IPCMS dans le cadre du projet CALHYCO2.

I.1. Préparation du matériau Zn-LSH-ReL1ac

La synthèse du matériau **Zn-LSH-ReL1-ac** a été réalisée par la méthode de coprécipitation car en utilisant la méthode par échange anionique, le matériau obtenu contient des impuretés et présente une mauvaise cristallinité. La préparation consiste à préparer trois solutions purgées à l'argon. Dans un ballon tricol (Figure 36), le complexe **ReL1-ac** a été dissous dans une solution aqueuse à pH 7.6. Dans les deux ampoules à addition, il y a une solution aqueuse de NaOH et une deuxième de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$, qui, pendant une 1 h, sont ajoutées goutte à goutte, et simultanément, dans la solution contenant **ReL1-ac**. Le précipité résultant est récupéré par centrifugation puis lavé successivement à l'eau et à l'EtOH.

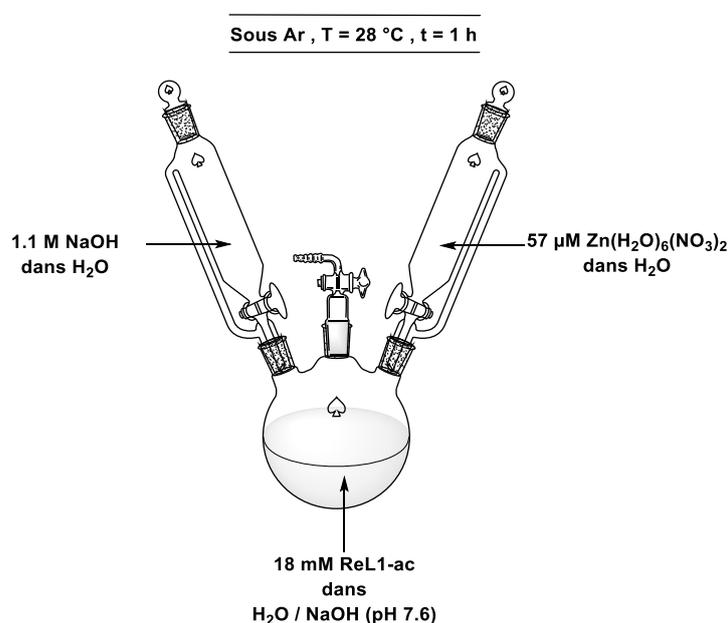


Figure 36 : Montage pour synthétiser le matériau hybride Zn-LSH-ReL1-ac.

I.2. Caractérisations physico-chimiques de Zn-LSH-ReL1-ac

L'analyse physique du matériau hybride **Zn-LSH-ReL1-ac** a été réalisée par microscopie électronique à balayage associée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDS) et par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) pour détecter les longueurs d'ondes émises par les ions et mesurer la teneur en élément inorganique présent dans l'échantillon. Ces deux méthodes analytiques sont classiques pour obtenir des analyses chimiques quantitatives et confirment la présence de tous les éléments exceptés le ligand chloro du complexe **ReL1-ac**, car celui-ci a été substitué par un hydroxo pendant la préparation du matériau. Ainsi, la formule chimique du matériau est :



Les images SEM illustrent l'homogénéité de l'échantillon, en termes de morphologie et de composition (Figure 37).

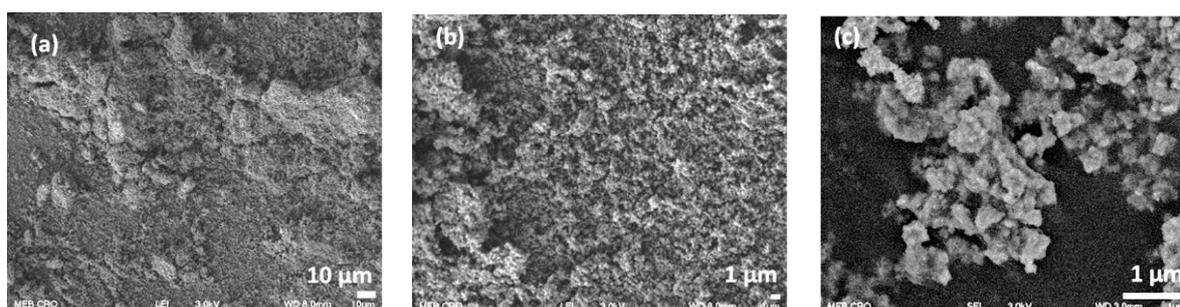


Figure 37 : Images SEM du matériau Zn-LSH-ReL1-ac à différentes échelles.

La diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) du matériau donne le diffractogramme, représenté Figure 38.A. Dans la région des bas angles (2θ), le schéma de diffraction du composé hybride montre des lignes de diffraction 00l intenses jusqu'à au moins la quatrième harmonique, ce qui met en évidence sa structure en couches. Cela correspond à une périodicité d'empilement des couches à base d'hydroxyde (espacement basal) de 1.85 nm, en accord avec la taille du complexe inséré, estimé par un logiciel de modèles mathématiques de description de structures moléculaires. La structure de la couche inorganique est décrite comme dérivant de la structure de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[44] Elle est formée d'une monocouche d'hydroxyde de Zn(II) octaédrique (structure de type brucite), avec des lacunes métalliques contrebalancées par la présence de sites tétraédriques de Zn(II) de part et d'autre

de la monocouche octaédrique. La représentation schématique de la structure du matériau est illustrée Figure 38.C.

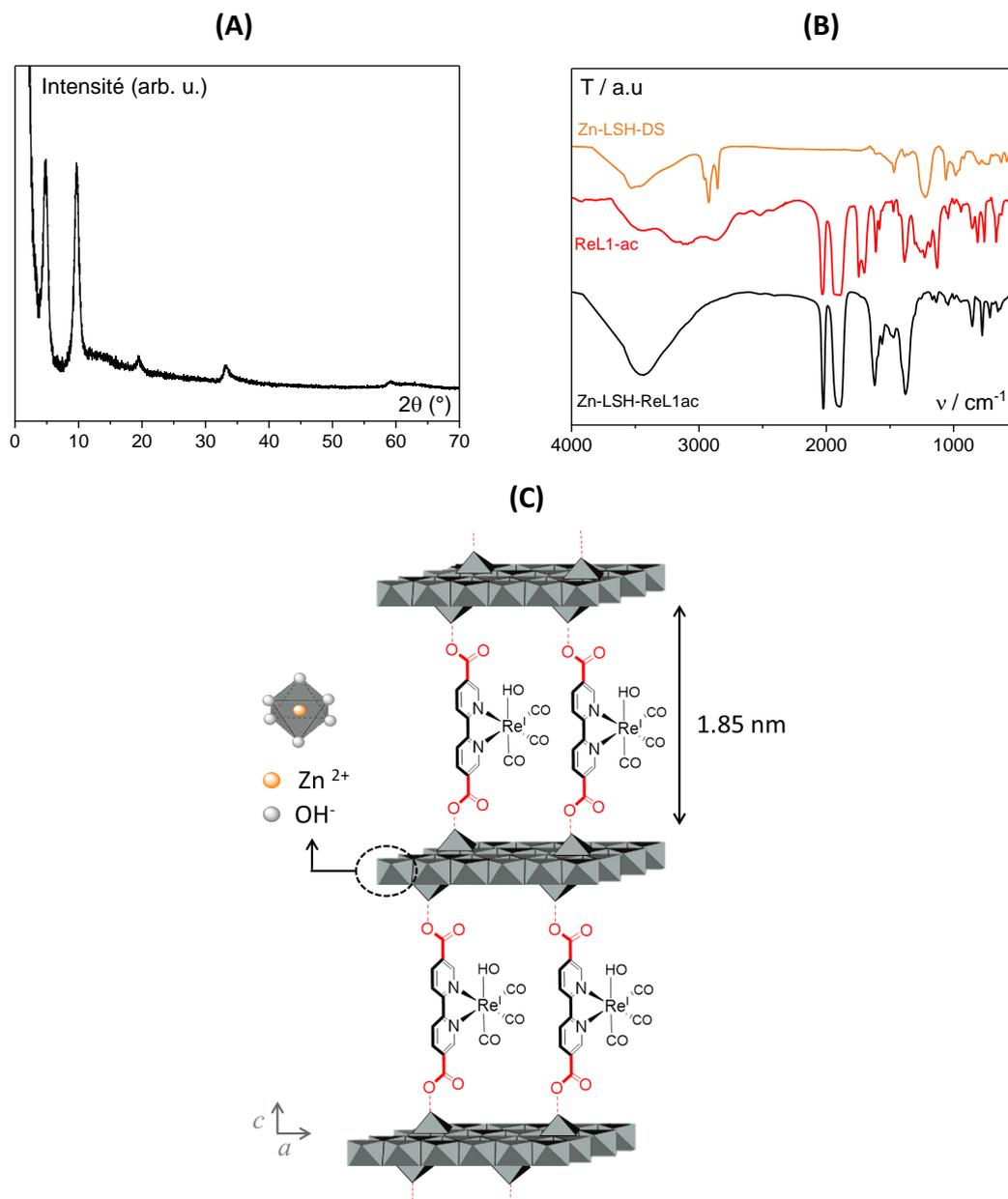


Figure 38 : **Zn-LSH-ReL1-ac** (A) diffractogramme PXR D ; (B) spectres IR (pastille de CsI) de **Zn-LSH-DS**, **ReL1-ac** et de **Zn-LSH-ReL1-ac**. ; (C) structure schématique (*a* et *c* correspondent aux paramètres de maille, donc *c* indique la distance inter-lamellaire du matériau)

Le spectre IR de **Zn-LSH-ReL1-ac** (Figure 38.B) montre clairement l'immobilisation du complexe dans le LSH, notamment par la présence des deux bandes $\text{C}\equiv\text{O}$ à 2022 et 1884 cm^{-1} et celles des groupes carboxylate à 1614 et 1380 cm^{-1} (vibrations asymétrique et symétrique respectivement). La différence $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ indique que la coordination des groupes carboxylates est monodentate, comme représenté Figure 38.C. [45]

Pour finir, les analyses thermogravimétrique (TGA) et thermique différentielle (DTA), montrent un pic exothermique à 460 °C qui correspond à la décomposition du matériau. Ceci montre également qu'à plus basse température, le matériau commence à se dégrader via des réactions de déshydroxylation.

I.3. Étude des propriétés électrochimiques et catalytiques de Zn-LSH-ReL1-ac

I.3.a. *Propriétés redox et catalytiques de ReL1-ac en milieu aqueux*

Le complexe **ReL1-ac** se dissout dans une solution aqueuse (pH > 7), par conséquent, avant d'étudier les caractéristiques redox du matériau, il est essentiel de comprendre les propriétés redox du complexe dans sa forme non immobilisée, lorsqu'il est en solution. L'électrolyte KHCO₃ a été choisi, car en présence de CO₂, c'est un tampon qui maintient le pH à 7.45 ou à 6.50 pour des concentrations en KHCO₃ de 0.5 M et 0.1 M, respectivement.^[46] C'est une gamme de pH où les matériaux LSH sont stables.

La courbe de VC de **ReL1-ac** sous Ar au pH mesuré de 9.47, montre un premier système réversible à $E_{24}^0 = -1.15$ V ($\Delta E_p = 100$ mV) et un deuxième irréversible à $E_{pc} = -1.34$ V (Figure 39 ; dans cette partie, les E sont donnés vs. Ag/AgCl il faut ajouter - 0.28 V pour convertir vs. Ag/Ag⁺) d'allure identique à ceux de **ReL1-ac** en solution dans DMF (Figure 28.A). Lorsque la solution est saturée en CO₂ ([CO₂] = 33 mM),^[28] les deux systèmes redox sont déplacés de 30 et 40 mV, respectivement (Tableau 10). On peut penser qu'il y a, au pH 7.45, protonation des groupes carboxylate. En effet la forme acide a un pouvoir EWG plus accentué que la forme basique.

Tableau 10 : Données redox, et spectroscopiques du complexe **ReL1-ac** dans H₂O + 0.5 M KHCO₃. Potentiels mesurés sur GC 3mm à 100 mV s⁻¹

| | Red 1: E_x^0 (E_{pc}/E_{pa} ; V) (ΔE_p (mV)) | Red 2: E_{pc} (V) | λ_{max} (nm) (ϵ / L mol ⁻¹ cm ⁻¹) |
|---------------------------|---|---------------------|---|
| Ar (pH 9.47) | - 1.15 (- 1.20 /- 1.10) (100) | - 1.31 | 331 (17880) 375 (2457) |
| CO ₂ (pH 7.45) | - 1.12 (- 1.16 /- 1.07) (90) | - 1.30 | 332 (19200) 364 (2760) |

Lorsqu'on balaye au-delà de -1.50 V (Figure 39.B), un courant catalytique est observé à partir de ≈ -1.60 V sous Ar et en présence de CO_2 , dans ce cas, le courant catalytique est déplacé de 50 mV vers des potentiels moins négatifs.

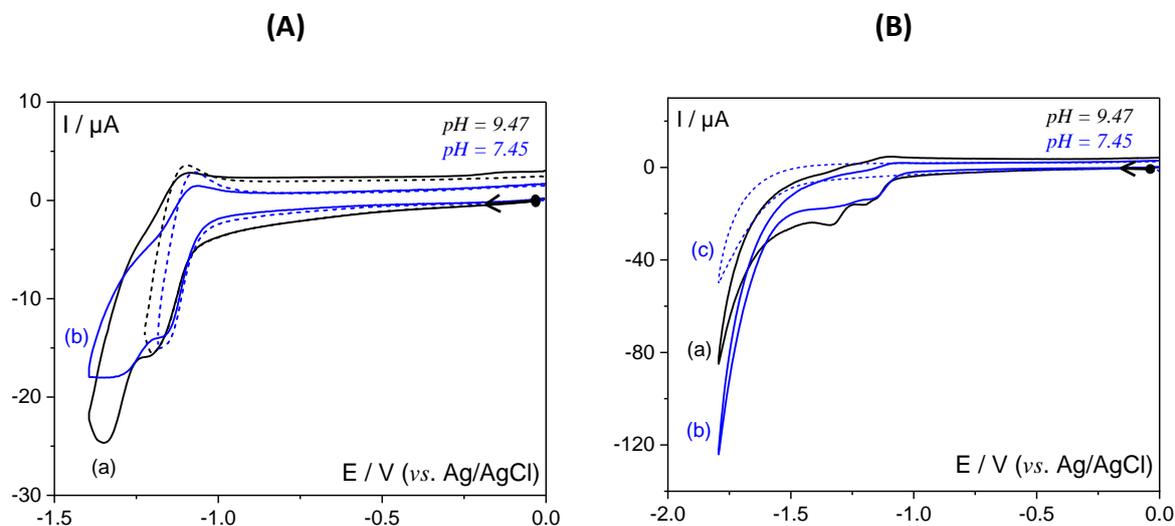


Figure 39 : Courbes de VC dans 0.5 M KHCO_3 + 1 mM de **ReL1-ac** sur GC (3 mm) à 100 mV s^{-1} (a) sous Ar à pH 9.74 et (b) sous CO_2 à pH 7.45 ; (A) entre 0 et -1.5 V et (B) entre 0 et -2 V ; la courbe (c) en pointillés correspond à la réduction du CO_2 sur GC sans complexe.

1.3.b. Propriétés redox et catalytiques de Zn-LSH-DS et Zn-LSH-ReL1-ac en milieu aqueux

Les matériaux LSH sont principalement constitués d'hydroxydes métalliques, donc il est important de connaître les propriétés électrochimiques du matériau hôte. Le zinc cationique se réduit plus difficilement ($\text{Zn}^{2+/0}$, $E^0 = -0.76 \text{ V vs. SHE}$) que le fer ($\text{Fe}^{2+/0}$, $E^0 = -0.44 \text{ V vs. SHE}$), que le nickel ($\text{Ni}^{2+/0}$, $E^0 = -0.28 \text{ V vs. SHE}$) ou bien encore, que le cuivre ($\text{Cu}^{2+/0}$, $E^0 = +0.34 \text{ V vs. SHE}$).^[47] C'est précisément pour cette raison que nous avons opté pour l'utilisation du zinc pour la préparation du matériau hybride afin d'éviter au maximum la compétition entre la réduction du Zn^{2+} de la matrice et du complexe de Re immobilisé.

Comme la synthèse a été réalisée en une seule étape, via une méthode de coprécipitation, pour connaître les propriétés électrochimiques et catalytiques du matériau hôte LSH à base de Zn, nous avons étudié **Zn-LSH-DS** avec DS = dodécyle sulfate.^[48,49]

Pour étudier les propriétés redox des matériaux, des Électrodes Modifiées (EM) sont réalisées sur GC et sur papier carbone (CP, AvCarb MGL190 from FuelCell Store). Une suspension de 4 mg/mL a été préparée dans EtOH /Nafion® (99/1), mise sous ultrasons

pendant 30 min, puis 20 μL de la suspension homogène ont été déposés sur une électrode de GC (diam. 3 mm) et séchés à l'air à température ambiante (TA) jusqu'à utilisation. Pour les EM sur CP, 125 μL de la suspension ont été déposés sur chaque faces du CP d'une surface de 1 cm^2 . À noter que les supports en CP ont été lavés successivement avec acétone, EtOH et H_2O avant utilisation (cf. partie expérimentale). Sur GC, le dépôt semble moins homogène à l'œil que sur CP. Néanmoins, si on considère que les deux dépôts sont homogènes, alors il a 11 et 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de matériaux sur GC et sur CP, respectivement.

Les courbes de VC des EM de **Zn-LSH-DS** sont similaires que ce soit sur GC ou sur CP, donc uniquement les courbes de VC des EM **Zn-LSH-DS@GC** sont illustrées sur la Figure 40.A. Sous Ar, on observe un système redox avec une réduction à partir de -1.28 V, associée à une oxydation à -1.16 V dont l'allure est caractéristique de la réduction de $\text{Zn}^{2+/0}$.^[50–54]

En présence de CO_2 (pH plus acide), le signal augmente légèrement d'intensité et ses potentiels sont déplacés à -1.16 V et -1.02 V pour la réduction et l'oxydation $\text{Zn}^{0/2+}$. Le croisement des courbes en réduction est probablement lié à l'électrodéposition de l'espèce (Zn^0) à la surface de l'électrode de travail, qui génère un matériau plus actif vis-à-vis de l'HER (sous Ar) et de l'ERCO₂ (sous CO_2) que le matériau initial.^[55] La courbe de VC de **Zn-LSH-DS@GC** sous CO_2 indique un courant catalytique à -1.40 V avec une diminution de 350 mV par rapport à la réduction directe du CO_2 (Figure 40.B, courbe de VC b et c). Une électrocatalyse en présence de CO_2 avec une EM **Zn-LSH-DS@CP** ($S = 2 \text{ cm}^2$) a été effectuée à $E_{app} = -1.40 \text{ V}$. Les phases, liquide et gazeuse, ont été analysées par CPG et HPLC et uniquement du CO a été détecté ($R_{f\text{CO}} = 12 \%$, $Q = 12 \text{ C}$, $t = 140 \text{ min}$, $j = 0.25 \text{ mA cm}^{-2}$). Le courant observé sur la courbe de VC est probablement associé à l'HER et non pas à l'ERCO₂.

La Figure 40.C illustre les courbes de VC de **Zn-LSH-DS@GC** (orange) et de **Zn-LSH-ReL1-ac@GC** (noir) sous Ar. Lorsque le matériau contient le complexe de rhénium, le courant mesuré est beaucoup plus intense. Lors du premier cycle (1) on identifie la première réduction de **ReL1-ac** immobilisé à $E_{25}^0 = -1.17 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 130 \text{ mV}$; $E_{pc} = -1.23 \text{ V}$). Le deuxième pic de réduction de **ReL1-ac** à -1.30 V est masqué par la réduction de $\text{Zn}^{2+/0}$. En balayant à plus bas potentiel, le signal du complexe diminue au cours des balayages. Cette observation pourrait être liée à la désolidarisation du complexe du matériau, en effet, la solubilisation de **ReL1-ac** dans l'électrolyte a été observée (couleur jaune), notamment avec les EM sur CP (Figure 41). Cette observation n'est pas surprenante, car le Zn^{2+} du matériau

$(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Re}(5,5'\text{bpy}(\text{COO}^-)_2)(\text{CO})_3(\text{OH}))\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ se réduit et entraîne probablement la formation de Zn^0 et de fait, la dégradation de la structure lamellaire Zn-LSH. Il est donc aisé de comprendre que **ReL1-ac** ne peut plus être lié au Zn, qui n'est plus dans son état oxydé, via le ligand bpyCOO^- (Figure 38.C).

En présence de CO_2 (Figure 40.D), les courbes de VC de **Zn-LSH-DS@GC** et **Zn-LSH-ReL1-ac@GC** sont très différentes ce qui montre que l'immobilisation du complexe **ReL1-ac** dans **Zn-LSH** a vraiment un impact sur l'activité catalytique du matériau hybride à l'échelle de la VC.

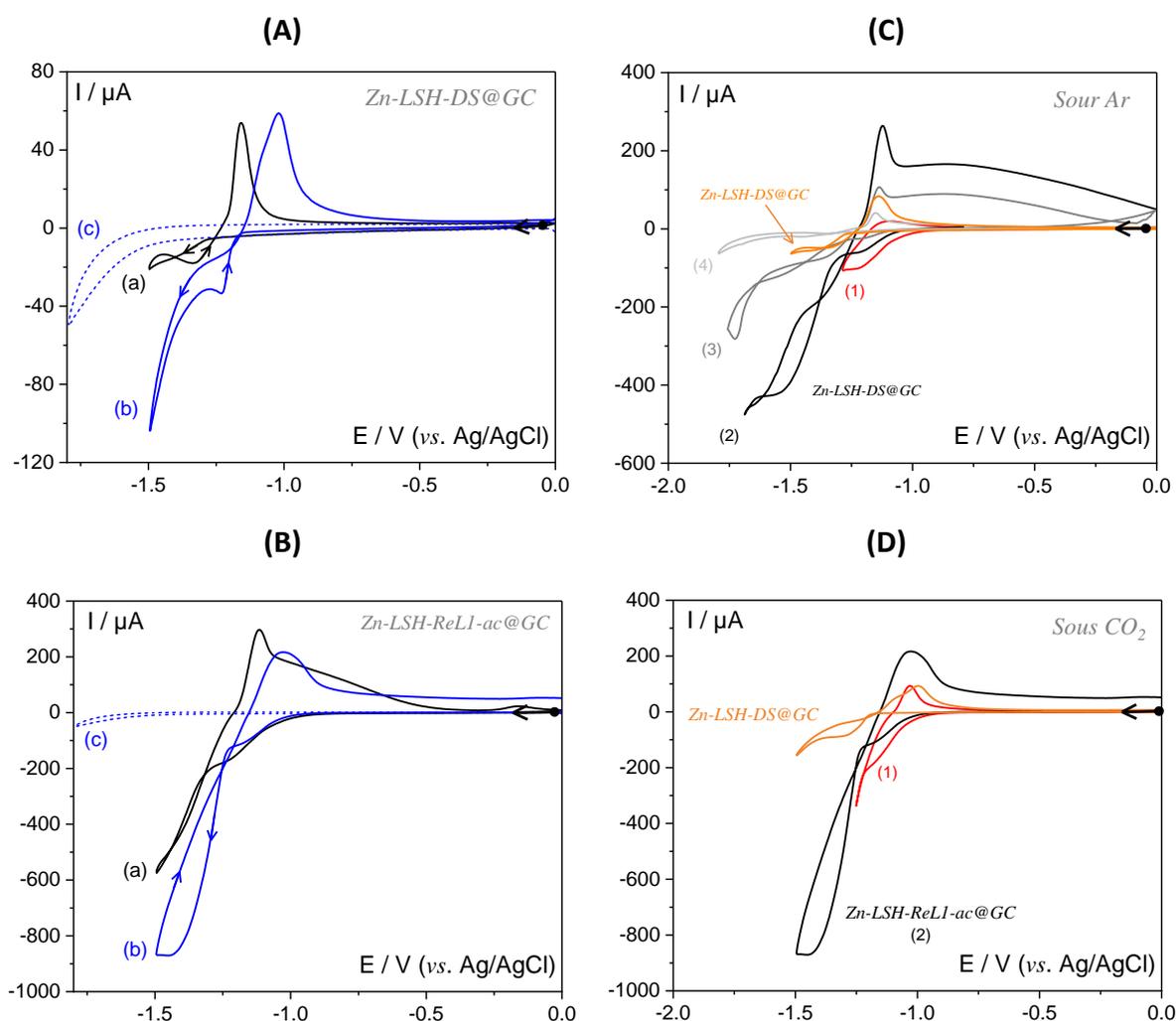


Figure 40 : Courbes de VC dans $\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M KHCO}_3$ des EM sur GC (3 mm) à 50 mV s^{-1} ; (A) **Zn-LSH-DS@GC** et (B) **Zn-LSH-ReL1-ac@GC** ; (a) sous **Ar**, pH 9.74, (b) sous **CO_2** , pH 7.45 et (c) en pointillés : réduction du CO_2 sur GC sans matériau ; courbes (C) sous **Ar** et (D) sous **CO_2** avec (1), (2), (3) et (4) cycles successifs ; (1) système redox de **ReL1-ac** dans le matériau.

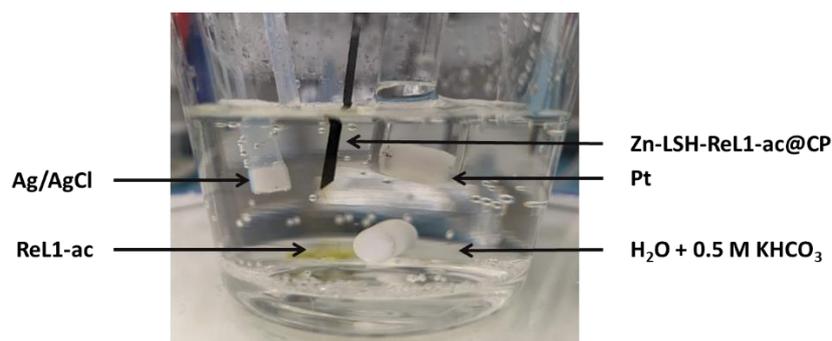


Figure 41 : Photo de la cellule électrochimique avec l'EM **Zn-LSH-ReL1-ac@CP**. Illustration de la solubilisation du complexe lors du balayage de potentiel.

Pour réaliser des électrolyses, il est indispensable d'avoir un matériau catalyseur robuste qui n'est pas relargué au cours du temps. Au vu de l'instabilité de l'EM **Zn-LSH-ReL1-ac@CP** lors de la VC, nous avons testé la stabilité du dépôt dans des conditions proches de celles de l'électrolyse, mais sans appliquer le potentiel. 3 EM ont été réalisées sur CP ($S = 2 \text{ cm}^2$; $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) dont une en ajoutant du noir de carbone (BC, Tableau 11). Les 3 EM ont été plongées dans 3 solutions électrolytiques saturées en CO_2 . Après 30 min sous agitation, les spectres UV-Vis ont été enregistrés, et la quantité de complexe relargué a été calculée. A pH 7.45, il y a $\approx 64 \%$ de **ReL1-ac** relargué. Lorsque du BC, un additif pour adsorber le complexe et améliorer la conductivité, est incorporé à la suspension qui contient du Nafion[®], il y a 90 % du complexe du matériau qui se dissous. Pour compléter, le matériau hybride sous forme de poudre a été ajouté dans la solution électrolytique ; après 30 min il y a libération de la totalité du complexe (solide blanc et solution orange). Il est donc clairement montré que le lien covalent entre **ReL1-ac** et **Zn-LSH** n'est pas suffisamment solide, même sans appliquer un potentiel, donc sans réduire le Zn^{2+} de **Zn-LSH**.

Sur le CP modifié, la présence du Nafion[®] (additif reconnu pour ses propriétés de conductivité et de liant [56–58]) semble contribuer à la stabilisation du matériau hybride sur la surface (CP1 et CP2), mais, même dans ce cas, il semble que le lien covalent ne soit pas stable entre le complexe et le Zn-LSH, et l'incorporation de BC est défavorable pour la stabilisation du dépôt.

Tableau 11 : Stabilité des EM@CP et de Zn-LSH- ReL1-ac en conditions catalytiques.

| | A $\lambda_{\max} = 332 \text{ nm}$ (l = 1 cm) | V ^{Electrolyte} (mL) | [C] _{ReL1-ac} ^a (mol.L ⁻¹) | n _{ReL1-ac} (μmol) | Relargage ReL1-ac ^b (%) |
|---|--|----------------------------------|---|---|--|
| Zn-LSH-ReL1-ac@CP1 | 0.95 | 12.0 | 4.95×10^{-5} | 0.594 | 62 |
| Zn-LSH-ReL1-ac@CP2 | 1.28 | 9.4 | 6.66×10^{-5} | 0.626 | 66 |
| Zn-LSH- ReL1-ac+BC @CP3 | 1.41 | 10.0 | 7.34×10^{-5} | 0.881 | 92 |
| Zn-LSH-ReL1-ac en suspension dans l'électrolyte | 2.23 | 10.0 | 11.61×10^{-5} | 1.161 | 100 |

^a Spectre d'absorption UV-Vis de ReL1-ac dans H₂O 0.5 M KHCO₃ + CO₂ ; $\epsilon_{(332 \text{ nm})} = 19200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

^b $M(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Re}(\text{L1-ac})(\text{CO})_3(\text{OH})).3\text{H}_2\text{O}) = 1046.44 \text{ g mol}^{-1}$; 1 mg de Zn-LSH-ReL1-ac => 0.955 μmol de [Re(L1-ac)(CO)₃(OH)]

Malgré tout, un test de catalyse dans H₂O + 0.5 M KHCO₃ sous CO₂ a été effectué avec Zn-LSH-ReL1-ac@CP, préparé comme précédemment, et comme attendu, on observe le relargage du complexe dans la solution. La Figure 42 montre la photo de l'EM avant et après catalyse. Le matériau initialement jaune devient blanc, à cause de la libération du complexe. Après 9 C à - 1.30 V, CO n'a pas été détecté par CPG.

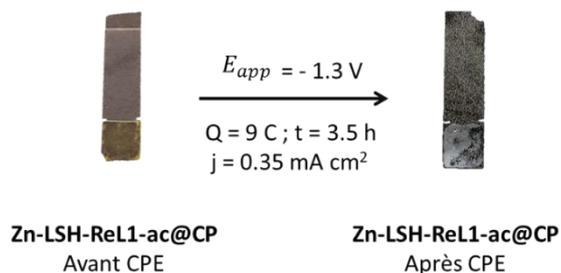


Figure 42 : Photos d'une EM Zn-LSH-ReL1-ac@CP avant et après CPE à -1.30 V.

I.4. Conclusion

A notre connaissance, aucune étude n'a été reportée sur l'intercalation d'un complexe Re-carbonyle dans LOH (LDH/LSH) dans le but de catalyser la réduction électrochimique du CO₂. Ce travail en collaboration a permis de développer un nouveau matériau, Zn-LSH-ReL1-ac. La synthèse par coprécipitation est plus favorable que la synthèse par échange anionique. Il est

important d'ajouter que nos collègues à Strasbourg ont également tenté d'intercaler **ReL3-ac**, mais le matériau généré étant un solide amorphe, il n'a pas pu être caractérisé. C'est entre autres pour cette raison, que nous avons axé nos études en solution sur des complexes de rhénium substitués en position 5,5' de la bpy plutôt qu'en position 4,4'.

En plus des caractérisations physiques, les études électrochimiques de **ReL1-ac**, **Zn-LSH-DS** et de **Zn-LSH-ReL1-ac** sur GC ont montré que le complexe était immobilisé. Quant à la deuxième réduction de **ReL1-ac** dans **Zn-LSH-ReL1-ac**, elle est occultée par celle du zinc (- 1.28 V). A partir de ce potentiel, la structure du matériau est altérée, ce qui entraîne la libération du complexe et sa solubilisation dans l'électrolyte aqueux. Par ailleurs, des études de la stabilité de **Zn-LSH-ReL1-ac** en solution électrolytique, sans appliquer de potentiel, souligne une faible interaction entre le complexe et le matériau hôte. Étant donné que l'électrolyte contient des anions (CO_3^{2-} , HCO_3^-), on ne peut pas écarter la possibilité d'un échange anionique avec **ReL1-ac** pour générer par exemple **Zn-LSH-CO₃**. À l'avenir, il serait important de vérifier si le relargage est lié à la concentration de KHCO_3 , et si c'est le cas, de tester la stabilité des EMs dans une solution aqueuse en l'absence de sel électrolytique.

Ces premières études électrochimiques d'un matériau hybride **Re-LSH**, mettent en évidence certains problèmes, pour lesquels il faudra trouver des solutions. A part le fait que le complexe **ReL1-ac** présente une activité catalytique limitée en solution hydro-organique ou aqueuse à un potentiel assez négatif (< -1.50 V, cf. partie 2, II et partie 3, I.3.a), le matériau **Zn-LSH-DS** est réduit à partir de -1.28 V. Compte tenu de ces données, il est peu probable de pouvoir maintenir les propriétés catalytiques du complexe immobilisé dans le matériau LSH à base de zinc. Par conséquent, nous avons pour la suite, opté pour une matrice LDH composée de Mg et de Al pour l'immobilisation de **ReL1-ac** et **ReL5-ac**.

II. Matériaux hybrides : **Mg₂Al-LDH-ReL1ac** et **Mg₂Al-LDH-ReL5-ac**

Nous avons mis en évidence que les matériaux LSH à base de zinc ont une électroactivité trop proche des systèmes redox des complexes de rhénium. Dès lors, pour préparer des matériaux hybrides à base de LDH nous avons utilisé Mg et Al ($E_{\text{Mg}(II/O)}^0 = -1.18$ V et $E_{\text{Al}(III/O)}^0 = -1.68$ V vs. SHE) plus difficiles à réduire électrochimiquement que le Zn(II)

($E_{Zn(II/O)}^0 = -0.76$ V vs. SHE).^[47] À noter que ces résultats ont été les derniers obtenus au cours de ma thèse. Antérieurement, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de LDH du type $Zn_2Cr-LDH-NO_3$ dans $HO_2 + 0.1$ M $NaSO_4$ pour l'immobilisation d'une métalloporphyrine (cf. Chapitre III). Lors de cette étude nous avons vu que, sous CO_2 , $MgAl-LDH-NO_3$ présentait une électroactivité à des potentiels plus négatifs que $ZnCr-LDH-NO_3$ (Figure 43).^[54]

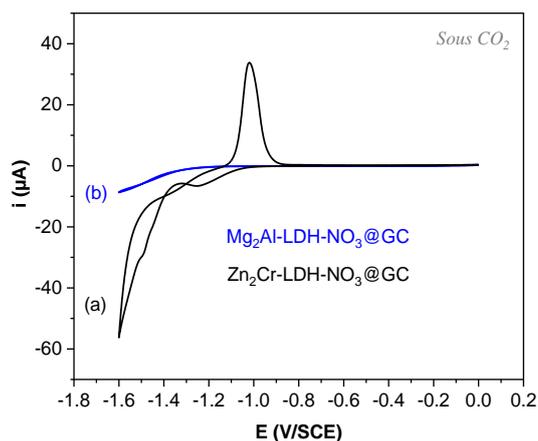


Figure 43 : Courbes de VC dans $H_2O + 0.1$ M $NaSO_4$ à $v = 50$ $mV s^{-1}$, sous CO_2 (a) $Zn_2Cr-LDH-NO_3@GC$ (b) $Mg_2Al-LDH-NO_3@GC$ (Réalisées à l'ICCF).

À cet état d'avancement du projet, nous savons que **ReL5-ac** et **ReL6-ac** étaient de bons candidats pour être immobilisés dans un tel matériau, puisqu'ils ont révélé de bonnes propriétés catalytiques pour la $RRCO_2$. Toutefois, **ReL6-ac** n'a pas pu être utilisé car le ligand **L6-ac** n'a pas pu être obtenu suffisamment pur (cf. partie 2 I.3).

Bien que **ReL1-ac** ait montré une faible stabilité au sein de **Zn-LSH** et qu'il ne soit pas le candidat idéal pour l'électrocatalyse de la $RRCO_2$, nous avons quand même fait le choix de l'intercaler dans **Mg₂Al-LDH**. Avec un tel matériau hybride, il s'agit de savoir si les interactions ioniques des feuillets hydroxylés cationiques avec $bpyCOO^-$ pourront atténuer les effets des EWG sur la réduction du centre métallique du complexe. Notre choix a été conforté car, il était reporté dans la littérature que ce complexe immobilisé dans des MOF, présentait des propriétés photocatalytiques,^[19] et électrocatalytiques^[40] pour la $RRCO_2$.

Mg₂Al-LDH-ReL1-ac et **Mg₂Al-LDH-ReL5-ac** (Figure 44), ainsi que **Mg₂Al-LDH-L1-ac** et **Mg₂Al-LDH-L5-ac** ont été synthétisés et caractérisés à l'ICCF par une étudiante, en utilisant les deux méthodes possibles : coprécipitation et échange ionique. Les quatre matériaux hybrides

ont été caractérisés par PXRD. Les meilleures structures cristallines ont été obtenues avec les matériaux issus de la synthèse par coprécipitation.

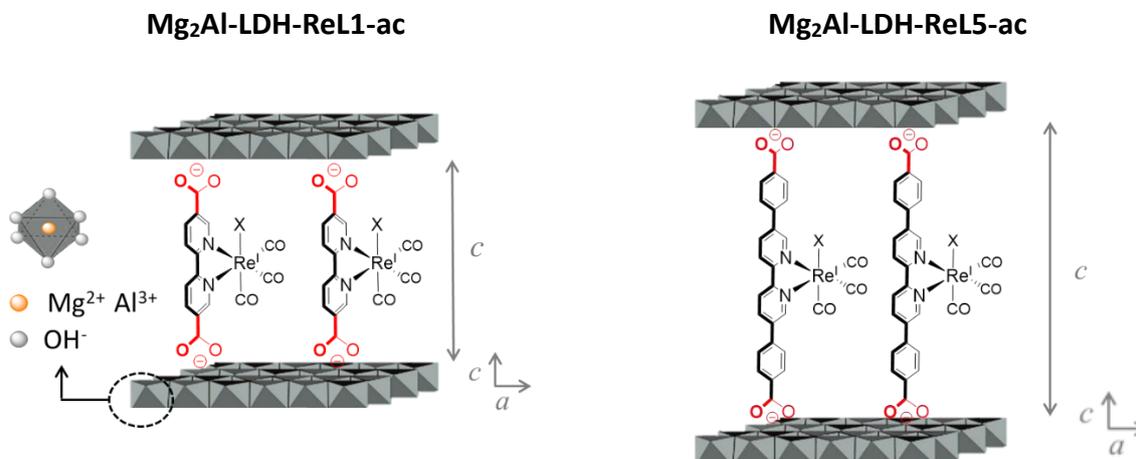


Figure 44 : Représentation schématique des deux matériaux hybrides LDH. (a et c correspondent aux paramètres de maille, donc c indique la distance inter-lamellaire du matériau)

Cette synthèse, réalisée à l'ICCF, consiste à préparer trois solutions purgées à N_2 . La première solution contient une solution de complexe (ou de ligand) dans un mélange DMF/ H_2O (3/7). La deuxième solution est un mélange de 0.1 M de $[Mg(NO_3)_2]$ et de $[Al(NO_3)_3]$ et la troisième contient 0.1 M NaOH dans l'eau. L'ajout goutte à goutte à l'aide d'une pompe de la deuxième et troisième solution dans celle qui contient le complexe en maintenant le pH à 11, conduit au matériau hybride.

Les diffractogrammes de PXRD révèlent que les matériaux obtenus avec les ligands sont des matériaux où le ligand est inséré dans les feuillets alors qu'avec les complexes il semble que le complexe soit adsorbé. Malgré tout, les proportions entre les éléments chimiques composants les matériaux hybrides sont cohérentes. Lors de la synthèse du matériaux, 66 % de **ReL1-ac** et 60 % de **ReL5-ac** ont été immobilisés par la matrice LDH.

Que ce soit pour **Mg₂Al-LDH-ReL1-ac** ou pour **Mg₂Al-LDH-ReL5-ac**, le spectres IR indiquent que le complexe est présent dans les matériaux puisque qu'on observe les bandes $\nu(C\equiv O)$ des carbonyles du complexe dans **MgAl-LDH-ReL1-ac** et **MgAl-LDH-ReL5-ac** à $2\,000\text{ cm}^{-1}$ et $1\,900\text{ cm}^{-1}$. La bande à $\approx 1\,200\text{ cm}^{-1}$ pour **MgAl-LDH-ReL1-ac** et **MgAl-LDH-ReL5-ac**, respectivement, pourrait être attribuée au carboxylate du complexe, mais également à la

présence de CO_3^{2-} ou de NO_3^{2-} qui pourraient être présents dans le matériau hybride (Figure 45).

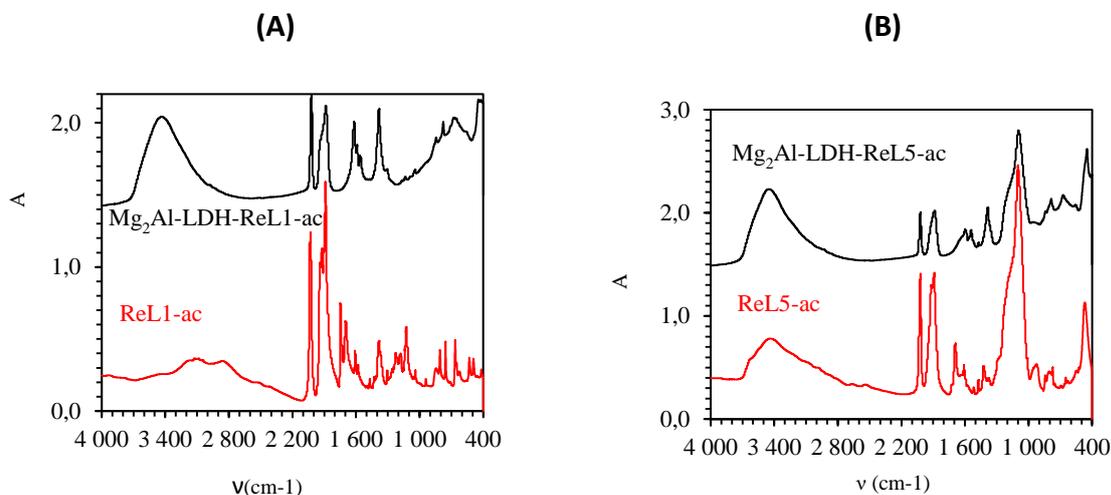


Figure 45 : Spectres IR ATR de (A) $\text{Mg}_2\text{Al-LDH-ReL1-ac}$ et (B) $\text{Mg}_2\text{Al-LDH-ReL5-ac}$ (réalisés à l'ICCF)

La stabilité du dépôt, $\text{Mg}_2\text{Al-LDH-ReL1-ac@CP}$, dans des conditions catalytiques a été testée. À la différence de ce que nous avons fait, une solution 0.1 M de KHCO_3 a été utilisée afin de diminuer la concentration des anions hydrogénocarbonates et de limiter les réactions d'échange avec le complexe anionique. Après avoir trempé l'EM dans la solution, il a été calculé, qu'après 25 min et 24 h, uniquement 1.3 et 15 % du complexe ont été libérés dans la solution électrolytique (Tableau 12). Pour rappel, au bout de 30 min, avec Zn-LSH-ReL1-ac@CP , plus de 60 % sont relargués dans $\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M KHCO}_3$ sous CO_2 . Au moment de la rédaction, nous n'avons pas d'information relative à la stabilité de $\text{Mg}_2\text{Al-LDH-ReL5-ac@CP}$.

Tableau 12 : stabilité de $\text{Mg}_2\text{Al-LDH-ReL1-ac@CP}$ dans $\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M KHCO}_3 + \text{CO}_2$ (1 mg de $\text{Mg}_2\text{Al-LDH-ReL1-ac}$ déposé à partir d'une suspension de 4 mg mL^{-1} dans l'eau)

| Temps | 5 min | 25 min | 45 min | 25 h |
|---|-------|--------|--------|------|
| $\text{Mg}_2\text{Al-LSH-ReL1-ac@CP}$ Relargage (%) | 0.7 | 1.3 | 3.5 | 15.0 |

À travers ces tests de stabilité, il est mis en évidence que les interactions électrostatiques avec les feuillets hydroxylés et le complexe anionique de Re sont plus fortes que les

interactions de covalence inter feuillets dans le cas du LSH, même si le complexe n'est pas dans l'espace inter lamellaire.

III. Conclusion

Deux matériaux hybrides ont été développés à partir du complexe **ReL1-ac** : un LSH (**Zn-LSH-ReL1-ac**) et deux LDH (**Mg₂Al-LDH-ReL1-ac** et **Mg₂Al-LDH-ReL5-ac**) à l'IPCMS et à l'ICCF respectivement. La synthèse par coprécipitation est la méthode qui conduit aux matériaux avec une meilleure cristallinité et sans impuretés. Les caractérisations par spectroscopies IR des matériaux hybrides confirment l'immobilisation du complexe, puisque les bandes caractéristiques des ligands CO sont présentes. Par ailleurs, la caractérisation par PXRD, indique que les matériaux ont une structure LOH avec une distance inter lamellaire propre, cohérente avec la longueur du complexe inséré dans le cas du LSH **Zn₅(OH)₈(Re(5,5'bpy(COO⁻)₂)(CO)₃(OH))·3H₂O**. Par contre le diffractogramme des **Mg₂Al-LDH** hybrides ne correspond pas à l'intercalation du complexe, car la distance inter lamellaire ne correspond pas à la longueur attendue pour les complexes. Il est probable que **ReL5-ac** et **ReL1-ac** soit adsorbé au matériau.

De toute évidence, des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour **Mg₂Al-LDH-ReL1-ac** et **Mg₂Al-LDH-ReL5-ac**, en particulier pour connaître leurs propriétés redox et catalytiques vis-à-vis de l'électroréduction du CO₂.

Les analyses électrochimiques des LSH (**Zn-LSH-DS** et **Zn-LSH-ReL1-ac**) ainsi que du complexe **ReL1-ac** en solution, révèlent que la présence du zinc dans les feuillets hydroxylés n'est pas compatible avec les propriétés de **ReL1-ac**. Il s'avère que le matériau hôte se réduit électrochimiquement au potentiel de réduction du complexe immobilisé.

Les tests de stabilité réalisés pour **Zn-LSH-ReL1-ac** et **Mg₂Al-LDH-ReL1-ac**, indiquent que les interactions électrostatiques au sein du LDH sont plus fortes que les interactions covalentes dans le LSH.

La prochaine étape du projet sera d'étudier les propriétés électrochimiques et catalytiques de **Mg₂Al-LDH-ReL1-ac** et de **Mg₂Al-LDH-ReL5-ac** pour l'ERCO₂ en milieu aqueux.

IV. Bibliographie

- [1] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 328–330.
- [2] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 536–538.
- [3] M. Guyot, M.-N. Lalloz, J. S. Aguirre-Araque, G. Rogez, C. Costentin, S. Chardon-Noblat, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 16072–16080.
- [4] R. C. Amaral, N. Y. M. Iha, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 13081–13087.
- [5] D. A. Kurtz, K. R. Brereton, K. P. Ruoff, H. M. Tang, G. A. N. Felton, A. J. M. Miller, J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5389–5399.
- [6] L. A. Worl, R. Duesing, P. Chen, L. D. Ciana, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 849–858.
- [7] G. M. Hasselmann, G. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7671–7675.
- [8] M. Boraghi, T. A. White, S. Pordel, H. Payne, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 13725–13734.
- [9] C. D. Windle, E. Pastor, A. Reynal, A. C. Whitwood, Y. Vaynzof, J. R. Durrant, R. N. Perutz, E. Reisner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3746–3754.
- [10] J. Huang, B. Xu, L. Tian, P. B. Pati, A. S. Etman, J. Sun, L. Hammarström, H. Tian, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 7918–7921.
- [11] I. Yildiz, J. Mukherjee, M. Tomasulo, F. M. Raymo, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 814–820.
- [12] S. Yamazaki, *Synth. Commun.* **2019**, *49*, 2210–2218.
- [13] K.-Y. Liu, C.-Y. Ko, K.-C. Ho, K.-F. Lin, *Polymer* **2011**, *52*, 3318–3324.
- [14] C. Creutz, *Comments Inorg. Chem.* **1982**, *1*, 293–311.
- [15] A. Gennaro, A. A. Isse, J.-M. Savéant, M.-G. Severin, E. Vianello, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7190–7196.
- [16] M. Rahimi, A. Khurram, T. A. Hatton, B. Gallant, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 8676–8695.
- [17] S. M. Tam, M. E. Tessensohn, J. Y. Tan, A. Subrata, R. D. Webster, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 11916–11927.
- [18] M. Stanbury, J.-D. Compain, M. Trejo, P. Smith, E. Gouré, S. Chardon-Noblat, *Electrochim. Acta* **2017**, *240*, 288–299.
- [19] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445–13454.
- [20] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 952–957.
- [21] F. P. A. Johnson, M. W. George, F. Hartl, J. J. Turner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3374–3387.
- [22] F. Paolucci, M. Marcaccio, C. Paradisi, S. Roffia, C. A. Bignozzi, C. Amatore, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4759–4769.
- [23] E. Fujita, J. T. Muckerman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7636–7647.

- [24] S. Sato, A. Sekine, Y. Ohashi, O. Ishitani, A. M. Blanco-Rodríguez, A. Vlček, T. Unno, K. Koike, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3531–3540.
- [25] G. J. Stor, F. Hartl, J. W. M. van Outersterp, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, *14*, 1115–1131.
- [26] R. Deeba, S. Chardon-Noblat, C. Costentin, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 8262–8272.
- [27] C. F. Shu, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4326–4329.
- [28] I. Bhugun, D. L. J-M. Saveant, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3994–3996.
- [29] B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1414–1416.
- [30] S. F. Sousa, B. L. Souza, C. L. Barros, A. O. T. Patrocínio, *Int. J. Photoenergy* **2019**, *2019*, 1–23.
- [31] I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. A. Bignozzi, P. Qu, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6073–6079.
- [32] S. A. Archer, T. Keane, M. Delor, E. Bevon, A. J. Auty, D. Chekulaev, I. V. Sazanovich, M. Towrie, A. J. H. M. Meijer, J. A. Weinstein, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 18239–18251.
- [33] M. Braumüller, M. Schulz, M. Staniszevska, D. Sorsche, M. Wunderlin, J. Popp, J. Guthmüller, B. Dietzek, S. Rau, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9216–9228.
- [34] M. Krejčík, A. A. Viček, *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **1991**, *313*, 243–257.
- [35] C. Wang, J.-L. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19895–19908.
- [36] R. Huang, Y. Peng, C. Wang, Z. Shi, W. Lin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4358–4362.
- [37] H. J. Davis, G. R. Genov, R. J. Phipps, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13351–13355.
- [38] J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9283–9289.
- [39] Y. Huang, W.-C. Chen, X.-X. Zhang, R. Ghadari, X.-Q. Fang, T. Yu, F.-T. Kong, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9445–9452.
- [40] L. Ye, J. Liu, Y. Gao, C. Gong, M. Addicoat, T. Heine, C. Wöll, L. Sun, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15320–15326.
- [41] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, D. T. Sawyer, *Electrochemistry for Chemists*, Wiley, 2nd Edition, New York, **1995**.
- [42] E. Eskelinen, S. Luukkanen, M. Haukka, M. Ahlgrén, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2745–2752.
- [43] G. Wolfbauer, A. M. Bond, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 130–142.
- [44] M. Louër, D. Louër, D. Grandjean, *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1973**, *29*, 1696–1703.
- [45] C. Dendrinou-Samara, G. Tsotsou, L. V. Ekateriniadou, A. H. Kortsaris, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. A. Kyriakidis, D. P. Kessissoglou, *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *71*, 171–179.
- [46] H. Zhong, K. Fujii, Y. Nakano, F. Jin, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 55–61.

- [47] E. Aghaei, Z. Wang, B. Tadesse, C. B. Tabelin, Z. Quadir, R. D. Alorro, *Minerals* **2021**, *11*, 590.
- [48] J. Demel, J. Pleštil, P. Bezdička, P. Janda, M. Klementová, K. Lang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24702–24706.
- [49] X. Fan, Z. Yang, X. Xie, W. Long, R. Wang, Z. Hou, *J. Power Sources* **2013**, *241*, 404–409.
- [50] N. M. Pereira, S. Salomé, C. M. Pereira, A. Fernando Silva, *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42*, 561–571.
- [51] R. Wang, Z. Yang, B. Yang, T. Wang, Z. Chu, *J. Power Sources* **2014**, *251*, 344–350.
- [52] J. Huang, Z. Yang, T. Wang, *Electrochim. Acta* **2014**, *123*, 278–284.
- [53] A. Tarhini, J. Aguirre-Araque, M. Guyot, C. Costentin, G. Rogez, S. Chardon-Noblat, V. Prevot, C. Mousty, *Electrocatalysis* **2022**, *14*, 111–120.
- [54] K. J. Lee, B. D. McCarthy, J. L. Dempsey, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2927–2945.
- [55] A. Kusoglu, A. Z. Weber, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 987–1104.
- [56] A. Mason, K. MacDonald, W. Murphy, C. Bennett, E. Bertin, *J. Appl. Electrochem.* **2023**, *53*, 217–226.
- [57] S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho, T. H. Lee, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3693–3701.

CHAPITRE III



*Immobilisation d'un complexe de
porphyrine de fer dans des matrices
LDH/LSH pour la catalyse de l'ERCO₂*



I. Introduction

I.1. Immobilisation de porphyrines de fer

Comme décrit dans le chapitre I, le complexe **FeTPP**, (Figure 1) est un catalyseur de l'ERCO₂. **FeTPP** en solution organique (DMF + 0.1 M NEt₄ClO₄) avec un co-catalyseur (acide de Brønsted ou acide de Lewis) permet de catalyser la réduction électrochimique du CO₂ en CO, de façon sélective.^[1-3] Il a également été décrit par Costentin et al. que la **FeTPP**, lorsqu'elle possède quatre groupements para-N-triméthylammonium (**FeTMA**), présente une solubilité en solution aqueuse et conserve ses propriétés électrocatalytiques.^[4]

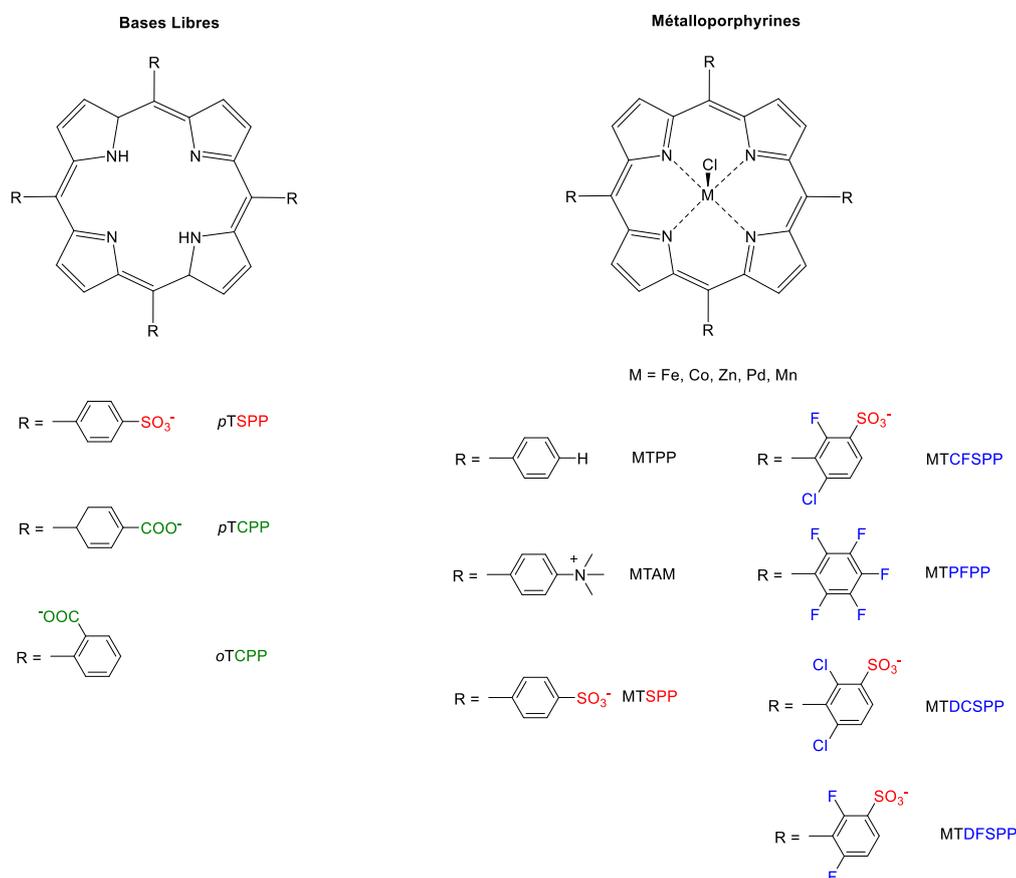


Figure 1 : Structure des porphyrines.

Dans divers domaines, tels que la catalyse chimique ^[5-7], photochimique ^[8,9] et électrochimique ^[10,11], des porphyrines métalliques ont été immobilisées pour former un matériau hybride organique-inorganique (HOIM). Un HOIM est défini comme une espèce combinant à l'échelle nanométrique des éléments organiques et inorganiques qui possède des

propriétés intrinsèques.^[12] Certains d'entre eux ont été développés spécifiquement pour la détection, la séparation ou la conversion catalytique du CO₂.^[13]

En fonctionnalisant la **FeTPP** par des anions (carboxylate, sulfonate) il est possible d'intercaler les complexes dans des LOH via différentes méthodes, dont les plus connues sont : la coprécipitation,^[14] l'échange anionique avec un LDH déjà mis en forme,^[15] la construction couche par couche (LBL)^[16] et la calcination/ reconstruction^[17,18]. Les premières intercalations de métalloporphyrines (MP) et métallophthalocyanines (MPc) dans des zéolites, montmorillonites et LDH ont été reportées dans la revue de Bedioui en 1995.^[19] L'année suivante, Bonnet et al.^[20] décrivent selon deux méthodes (échange anionique et co-précipitation) l'intercalation complète des porphyrines, *p*TSPP, *o*TCPp et *p*TCPp dans des LDH. En fonction de la position des quatre groupes anioniques, les macrocycles sont, soit intercalés parallèlement, soit perpendiculairement au feuillet hydroxylé (Figure 2).

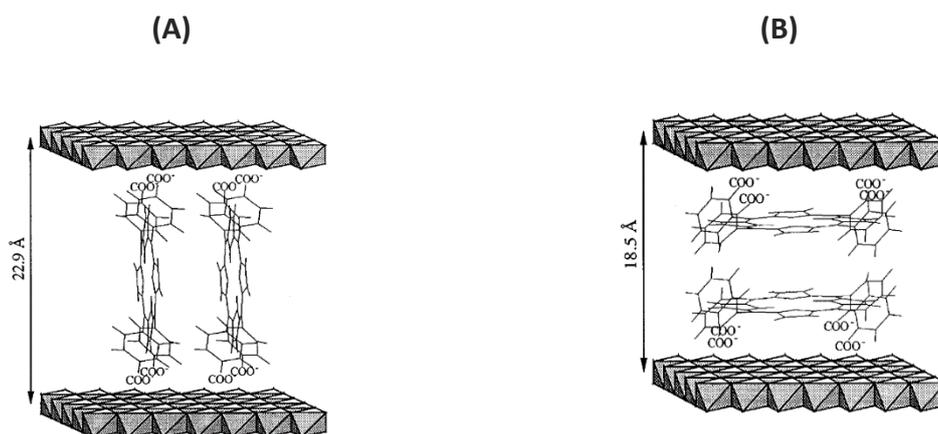


Figure 2 : Orientation (A) du *p*TcPP⁴⁻ et de (B) *o*TcPP⁴⁻ Intercalées dans un LDH. *Reproduit avec copyright © 2023, American Chemical Society.*^[20]

C'est seulement 14 ans après (2010) que les premières MP de fer ont été immobilisées dans des LSH à base de Zn (matrice = [Zn₅(OH)₈(NO₃)₂], 2H₂O) par Macado et al.^[21] L'objectif initial était d'effectuer un échange anionique entre NO₃²⁻ et FeTDFSPp, FeTCFSPp et FeTDCSPp, avec le Na⁺ comme contre ions (Figure 1). Après analyse de la structure, il s'avère que ces trois complexes étaient immobilisés à la surface du matériau et non entre les feuillets. Toutefois, une activité catalytique a été observée pour l'oxydation du cyclooctène et du n-heptane avec de bons rendements.

En utilisant la méthode de coprécipitation, ZnTSPP, PdTSPP, et PdTCPp ont cette fois-ci été intercalées dans une matrice Zn-LSH.^[22] Il a été montré que les hybrides

Zn-LSH-PdTSPP/PdTCPP permettaient de produire de l'oxygène singulet $^1\text{O}_2$ sous irradiation, à l'opposé de Zn-LSH-ZnTSPP qui perd complètement son activité de photosensibilisateur lorsqu'il est intercalé dans les couches d'hydroxydes. Demel et al.^[23] en 2012, publient une revue qui regroupe les MP immobilisées dans des LDH et LSH. Par ailleurs, on peut noter dans la littérature une série importante de LSH (Zn, Cu et Co) fonctionnalisés par des phtalocyanines tétrasulfonate synthétisées par la méthode d'échange anionique pour leurs propriétés électrochimiques pour la réaction de réduction de O_2 .^[24]

Dans la famille des LDH hybrides à base de MP, les domaines d'applications sont très variés.^[25] Par exemple, des MP à base de Co, Zn, Mn, Pd, Fe ont été immobilisées pour des études dédiées à :

- La production d'oxygène singulet $^1\text{O}_2$, sous irradiation ^[23,26]
- L'optique non linéaire ^[27]
- Le magnétisme ^[28]
- Le développement de capteurs électrochimiques pour le glucose ^[29]
- L'oxydation du 2,4,6-trichlorophénol (TCP) en 2,6-dichlorobenzoquinone (DCQ) ^[15]
- La catalyse oxydative du cyclooctène et du cyclohexane ^[17,18,30]

Le Tableau 1 montre les catalyseurs et les matrices utilisées, ainsi que les domaines d'applications des LDH qui immobilisent des MP à base de Fe.

Tableau 1 : Intercalation des MP à base de Fe dans des LDH et leurs applications.

| Catalyseurs | Matrices LDH | Applications | Ref |
|-------------------|--------------|---|------|
| FeTSPP | Co/Al | Oxydation électrocatalytique de H_2O_2 | [16] |
| FeTSPP | Zn/Cr | Réduction électrochimique de O_2 , H_2O_2 et NO_2^- | [14] |
| FeTSPP | Zn/Al | Oxydation du cyclohexane en présence de H_2O_2 | [31] |
| FeTSPP | | | |
| FeTDFSPP | Zn/Al | Catalyse oxydative du cyclohexane | [17] |
| FeTDCSPP | | | |
| FeTPFP | Mg/Al | Photo-activation de l' O_2 pour l'époxydation aérobie du cyclohexène | [32] |
| FeTDCSPP | Mg/Al | Catalyse oxydative du cyclooctène et du cyclohexane | [30] |
| FeTDFSPP | | | |
| FeTCFSPP | Mg/Al | Catalyse oxydative du cyclooctène et du cyclohexane | [33] |
| FePP ^a | Co/Ni | Electro-catalyseur pour l'OER | [34] |

^a FePP : Chlorure de ferriprotoporphyrine IX

I.2. La place des LDH-FeTSP dans l'électrochimie

Shao et al.^[16] décrivent l'utilisation de **Co₂Al-LDH-FeTSP** pour l'oxydation électrocatalytique de H₂O₂. Un film ultra fin de LDH a été déposé in-situ (autoassemblage électrostatique LBL) sur une électrode d'ITO Figure 3.A). L'épaisseur du film pour 30 couches assemblées avait été estimée à 58 nm. Il est montré que cette technique de préparation a l'avantage de faciliter les transferts d'électrons dans le film. La courbe de VC sans **FeTSP** indique un faible signal en oxydation, qui est attribué au système redox Co^{III/II} de la matrice. En présence du complexe, ce système devient mieux défini avec un $E_{pa} = +0.51$ V et un $E_{pc} = +0.47$ V ($\Delta E = 40$ mV). Cela indique que **FeTSP** facilite le transfert de charges. En présence de H₂O₂ le film montre une bonne activité catalytique puisque le courant d'oxydation augmente avec la concentration de H₂O₂ (Figure 3.B).

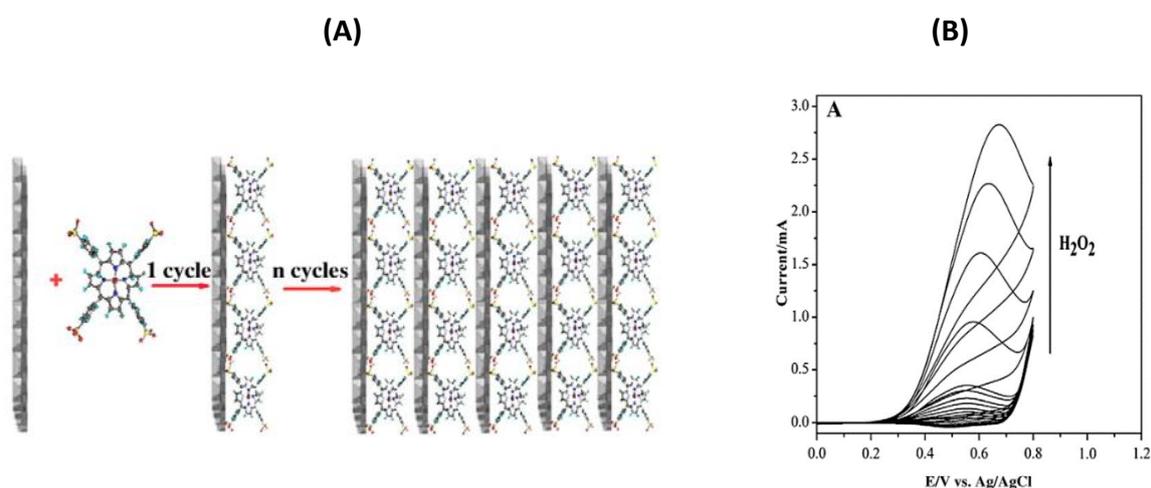


Figure 3 : (A) Représentation schématique de l'assemblage LBL de films **(LDH-FeTSP)_n** et (B) courbes de VC de **(Co₂Al-LDH-FeTSP)₁₀@ITO** dans une solution de 0.1 M NaOH avec différentes concentrations de H₂O₂ à $v = 100$ mV s⁻¹. Reproduit avec copyright © 2023, Elsevier.^[16]

En 2011 Taviot-Guého et al.^[14] ont synthétisé deux matériaux, **Zn₂Cr-LDH-FeTSP** et **Zn₂Cr-LDH-ZnTSP**, en utilisant la méthode de coprécipitation (Figure 4). Par la suite, des caractérisations détaillées par X-ray et UV-Vis, des deux matériaux, ont montré que dans les deux cas les porphyrines avaient été intercalées et étaient orientées perpendiculairement aux feuillets hydroxylés. Dans le cas du **LDH-ZnTSP**, les MP forment des agrégats, tandis que pour le **LDH-FeTSP**, l'espèce intercalée est sous sa forme dimérique, [TSPFe-O-FeTSP]⁸⁻. De ce fait, pour ce matériau, le pH devient un paramètre important à prendre en compte. Les études des propriétés électrochimiques dans différents électrolytes, à différents pH, ont montré que

l'électroactivité du complexe était plus favorable dans un milieu acide lorsque le pont μ -oxo du dimère se rompt pour former le monomère. Bien que le pourcentage d'espèces monomères électroactives dans le matériau soit très faible (1 %), il y a tout de même une réponse catalytique pour l'électroréduction d' O_2 , H_2O_2 et de NO_2^- . Comme la matrice est stable à faible pH, les hybrides peuvent être utilisés en tant que capteurs, ou en tant que photosensibilisateurs.

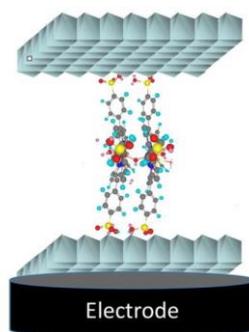


Figure 4 : Représentation schématique d'un matériau hybride avec une métalloporphyrine intercalée dans la matrice et déposé sur une électrode. Reproduit avec copyright © 2023, The Royal Society of Chemistry.^[14]

II. Les hybrides LDH-FeTSPP et LSH-FeTSPP pour l'ERCO₂

Comme on peut le voir dans le Tableau 1, aucun des matériaux hybrides n'avait encore été testé pour des applications d'ERCO₂. Dans ce domaine d'application, quelques publications reportent l'immobilisation de porphyrine de cobalt à la surface des hybrides LDH pour la photo-réduction du CO₂.^[35,36]

Durant cette thèse nous avons étudié l'activité catalytique de LDH-FeTSPP et LSH-FeTSPP vis-à-vis de l'ERCO₂. En effet la **FeTSPP** est un catalyseur de l'électroréduction du CO₂^[1-3] et LSH/LDH ont des propriétés pour l'adsorption du CO₂,^[37-39] ce qui pourrait augmenter localement la concentration du CO₂ à la surface de l'électrode proche des sites catalytiques. L'objectif ici était de combiner les fonctions des deux espèces dans un même matériau hybride.

Dans la suite, la préparation, la caractérisation des matériaux, les propriétés électrocatalytiques de la **FeTSPP** en solution, et les propriétés électrocatalytiques de l'hybride **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP** sont décrites.

II.1. Préparation des matériaux

Les deux hybrides lamellaires, **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP** et **Zn-LSH-FeTSPP** ont été synthétisés et caractérisés à l'ICCF et l'IPCMS respectivement. La même méthode de préparation a été utilisée, c'est-à-dire la coprécipitation. Le protocole, initialement développé à l'ICCF a été repris, ^[14] alors que l'hybride LSH, n'avait encore jamais été synthétisé. C'est également à l'ICCF qu'une partie des études des propriétés électrochimiques ont été réalisées.^[40] Au sein de notre équipe, nous avons principalement préparé des EM et réalisé des électrocatalyses pour analyser et quantifier les produits de réduction du CO₂ avec ces matériaux hybrides. Ce travail réalisé en collaboration a été publié dans un article scientifique au journal *Electrocatalysis*.^[41]

II.2. Caractérisations physico-chimiques

Les caractérisations physico-chimiques de **ZnCr-LDH-FeTSPP** et **Zn-LSH-FeTSPP**, ont été effectuées dans les mêmes conditions, et sont comparées dans le Tableau 2 :

(i) Le diffractogramme de la diffraction des rayons-X (DRX) montre une bonne cristallinité et une distance inter-lamellaire similaire et cohérente avec la littérature (Chapitre VI, Figure 7 & Tableau 2 ci-dessous).^[14,17,22] Ces valeurs suggèrent que **FeTSPP** adopte la même orientation, c'est-à-dire perpendiculaire aux feuillets hydroxylés dans les deux cas tel que LDH-*p*TCPP (Figure 2). Les pics de diffractions sont assignés à une phase pure associés à un nombre de réflexions (hkl) limité au-delà de 30°, prouvant la formation d'une structure lamellaire.

(ii) Les analyses élémentaires confirment la présence de tous les éléments dans les matériaux et permettent de donner les formules chimiques des matériaux (Tableau 2). L'AE de Zn₂Cr-LDH-FeTSPP révèle d'une part, que le ratio Zn/Cr et Fe/Cr est de 2.02 et 0.34, respectivement. Il a été déduit qu'une partie des MP a été adsorbée à la surface du matériau. Dans le cas du LSH, le ratio Fe/Zn est égal à 0.078, proche de la valeur maximale théorique (Fe/Zn_{th-max} = 0.1).

(iii) Le spectre IR de FeTSPP possède tout d'abord les bandes de vibrations des liaisons C=C et C=N, des phényles et des pyridyles aromatiques du macrocycle dans la région entre 1600 et 1300 cm⁻¹ (Figure 5.A). Ensuite, à plus basse énergie, se trouvent les bandes des sulfonates

(1200 et 1010 cm^{-1}). Le spectre IR des deux hybrides montre des bandes de vibrations asymétriques et symétriques des groupements SO_3^- ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$, Tableau 2). La littérature donne des valeurs similaires pour $\text{Zn}_2\text{Al-LDH-FeTSPP}$ [17] et Zn-LSH-PdTSPP [22,23]. Étonnamment, les valeurs sont semblables entre les deux matériaux hybrides LSH/LDH et le complexe **FeTSPP**. Ceci tend à penser en premier lieu que l'interaction des SO_3^- de la FeTSPP avec l'hydroxyde, que ce soit pour le LDH ou pour le LSH, est de même nature. Ceci est en accord avec les travaux de Demel et al. [22] sur Zn-LSH-PdTSPP et son équivalent LDH, où il a été mis en évidence que la MP est connectée au matériau via des interactions de Van Der Waals (VDW). Donc ici, la **FeTSPP** est certainement intercalée dans Zn-LSH , non pas par liaisons covalentes mais via des liaisons hydrogènes. Ceci est aussi en accord avec la similitude des spectres IR entre les matériaux **LOH-FeTSPP** et la **FeTSPP** (Tableau 2).

Tableau 2 : Analyses réalisées sur ZnCr-LDH-FeTSPP et Zn-LSH-FeTSPP en comparant à **FeTSPP**.

| | FeTSPP | Zn₂Cr-LDH-FeTSPP | Zn-LSH-FeTSPP |
|---|--|---|---|
| Distance inter-lamellaire / nm | / | 2.41 | 2.45 |
| Formules chimiques^a | / | $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{FeTSPP})_{0.25} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ | $[\text{Zn}_5(\text{OH})_{8.40}(\text{FeTSPP})_{0.40} \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ |
| IR^b $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)/\text{cm}^{-1}$ | 1187 et 1033 | 1182 et 1037 | 1180 et 1037 |
| UV-Vis Bande de Soret $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ | 394 (pH 4) ^c 410 (pH 9) ^c | 422 (Film sur ITO) | 414 (Film sur ITO) |
| UV-Vis Bandes Q $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ | 503 et 531 (pH 4) ^c 565 et 610 (pH 9) ^c | 578 et 622 ^d | Spectre trop peu résolu |

^a définies à partir de l'AE ; ^b pastille KBr ; ^c en solution aqueuse ; ^d dépôt sur ITO

(iv) En solution, **FeTSPP** est soit sous forme monomérique ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TSPP}$) quand la solution aqueuse est acide, soit sous forme dimérique ($\mu\text{-O}(\text{FeTSPP})_2$) quand le pH est basique.^[42-44] Cet équilibre ne dépend pas uniquement du pH, mais aussi de la force ionique et de la concentration en **FeTSPP**. En fonction de la longueur d'onde de la bande de Soret et de la bande Q sur le spectre d'absorption UV-Vis, il est possible de connaître quelle est la forme favorisée entre le monomère et le dimère. À pH 4, la solution est rouge foncé, les bandes

d'absorptions sont attribuées à l'espèce monomère. La solution de l'espèce dimérique est vert foncé (Tableau 2 ; Figure 5.B).

Lorsqu'un film fin des matériaux hybrides est déposé sur une plaque de verre recouverte d'ITO, les spectres UV-Vis montrent que l'espèce prédominante est le dimère, $\mu(\text{OFeTSPP})_2$ (Tableau 2). L'hypothèse s'appuie aussi sur la présence de la bande de vibration à 874 cm^{-1} sur le spectre IR qui correspond à une vibration asymétrique de Fe-O-Fe (Figure 5.A) ^[45]

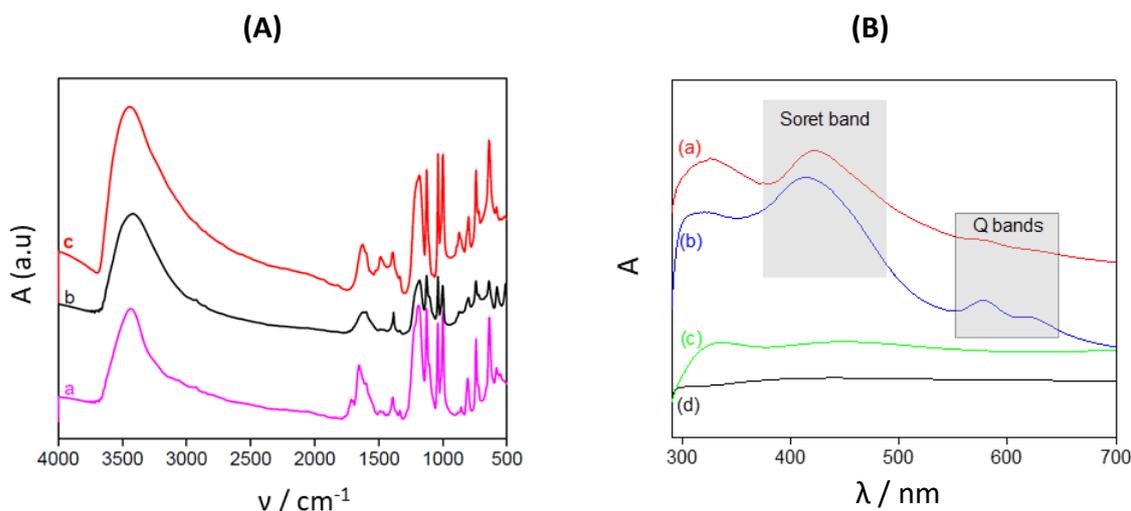


Figure 5 : (A) Spectres IR de (a) FeTSPP (b) ZnCr-LDH-FeTSPP et (c) Zn-LSH-FeTSPP ; (B) spectres d'absorption UV-Vis des films (a) Zn-LSH-FeTSPP@ITO, (b) Zn₂Cr-LDH-FeTSPP@ITO, (c) Zn₂Cr-LDH-NO₃@ITO; (d) ITO. Reproduit avec copyright © 2023, Springer.^[41]

(v) Dans un premier temps, la morphologie des poudres des deux matériaux hybrides a été analysée par SEM (Figure 6.a/b). Elles montrent que les deux, LDH et LSH, ont une structure en plaquettes. Des dépôts sur électrodes GC et papier carbone (CP) ont été effectués par « drop casting » après avoir réalisé une suspension de 4 mg mL^{-1} en matériaux (cf. Chapitre VI). De façon générale, les films sur GC ou sur CP, étaient moins homogènes pour Zn-LSH-FeTSPP que pour Zn₂Cr-LDH-FeTSPP ce que les images SEM indiquent aussi (Figure 6.c à f). On voit clairement que la suspension a bien été adsorbée sur le carbone. De façon différente, le LSH forme des agrégats sur GC et on observe que la suspension de matériau n'a pas aussi bien pénétrée pour le LSH que pour le LDH dans la CP (plaques à la surface).

(vi) Au vu de l'application pour la catalyse de l'ERCO₂ la stabilité des dépôts, sur CP et GC, a été évaluée par UV-Vis (1 h de trempage dans H₂O + 0.1 M Na₂SO₄, pH 4.5 en présence de CO₂). Les pourcentages de relargage des complexes en solution étaient de 17 et 12 % pour Zn₂Cr-LDH-FeTSPP@GC et Zn₂Cr-LDH-FeTSPP@CP, respectivement. Ces valeurs sont très

proches et correspondent au pourcentage de FeTSPP adsorbée à la surface du matériau (cf. AE, Chapitre VI). Comme la matrice Zn₂Cr-LDH a déjà montré une bonne stabilité à pH 4.^[14] Dans notre cas le complexe **FeTSPP** reste intercalé dans le LDH, ce qui n'est pas le cas pour le matériau **Zn-LSH-FeTSPP**, pour lequel 60 % de FeTSPP ont été relargués quel que soit le support de carbone.

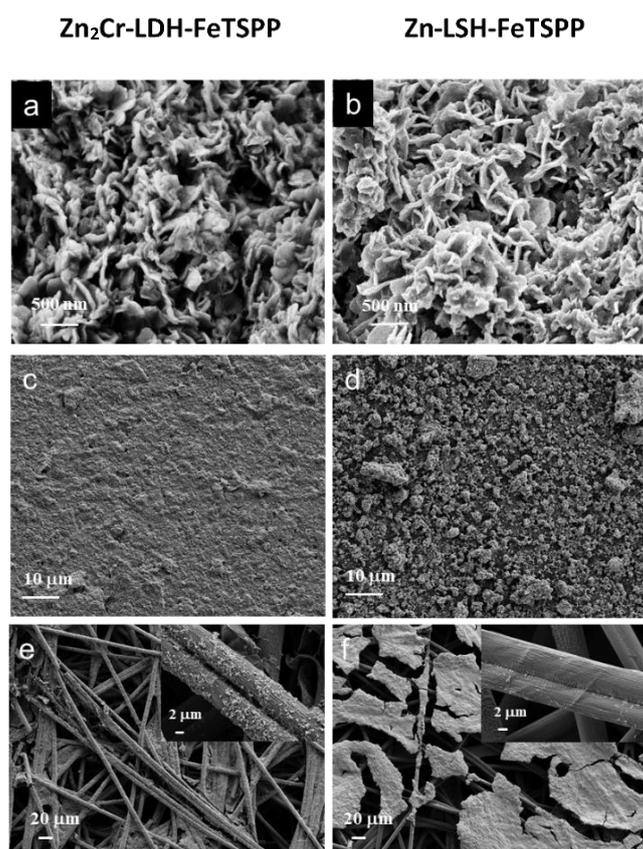


Figure 6 : Images MEB des poudres de (a) Zn₂Cr-LDH-FeTSPP et (b) Zn-FeTSPP ; (c et d) Films déposés sur GC et (e et f) sur CP pour Zn₂Cr-LDH-FeTSPP et Zn-LSH-FeTSPP, respectivement. *Reproduit avec copyright © 2023, Springer.*^[41]

Nous venons de voir que pour une application dédiée à l'ERCO₂, le matériau LSH nécessiterait une optimisation pour limiter le relargage de **FeTSPP**. De ce fait, uniquement les propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de FeTSPP et **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP** sont décrites par la suite.

II.3. Etude des propriétés électrochimiques de FeTSPP et de Zn₂Cr-LDH-FeTSPP en milieu aqueux

Dans cette partie, tous les potentiels du complexe **FeTSPP** et du matériau **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP** sont donnés vs. SCE.

II.3.a. Propriétés électrochimiques et catalytiques de FeTSPP

Comme nous l'avons vu précédemment, la forme que prend FeTSPP dépend du pH (Eq.1),^[42,46-48] par ailleurs la nature du ligand axial sur le centre métallique peut varier (H₂O, OH, O²⁻).



Ces espèces sont facilement identifiables par le déplacement de leur bande de Soret et leur bande Q présente sur leurs spectres d'absorption UV-Vis. Le comportement électrochimique de ces complexes est également différent en fonction des sels électrolytiques utilisés et en particulier de leurs pH (ex. H₂O + 0.1 M KHCO₃ basique sous Ar et sous CO₂ et H₂O + 0.1 M Na₂SO₄ acide sous CO₂). La courbe (a) de Figure 7.A a été tracée dans H₂O + 0.1 M KHCO₃ (pH 8.6) donc le complexe **FeTSPP** était sous sa forme dimère. Dans ce cas, le premier système redox réversible, attribué à la réduction de Fe^{III}-O-Fe^{III} en Fe^{II} (monomère) a une faible intensité, $E_1^0 = -0.28 \text{ V}$, car la dissociation chimique du dimère est lente. A - 1.20 V, une vague irréversible signale la réduction du centre métallique du complexe monomère (Fe^{III/I}). La dernière vague de réduction où l'espèce Fe⁰ est générée ne peut pas être observée puisqu'elle se situe au même potentiel que le courant catalytique de l'HER. Quand la solution est saturée en CO₂ (Figure 7.B-c) le pH diminue à 6.8 et on observe un courant cathodique intense à - 1.60 V, qui correspond, à la catalyse de l'ERCO₂, ou/et de l'HER.

Quand **FeTSPP** est étudiée dans une solution plus acide (H₂O + 0.1 M Na₂SO₄) en présence de CO₂ (pH 4.5, courbe (c), Figure 7), la vague d'oxydo-réduction du système (Fe^{III/II}) devient plus intense et réversible avec un $E_1^0 = -0.28 \text{ V}$. Le courant catalytique observé dans ces conditions est à - 1.45 V.

Sur les trois courbes de VC de la Figure 7.B, on observe un croisement des courbes aller et retour quand le courant catalytique est atteint, indiquant une augmentation du courant

catalytique au fil du temps. Ce comportement peut être dû à l'évolution du catalyseur initial vers une espèce catalytique plus efficace.^[49,50]

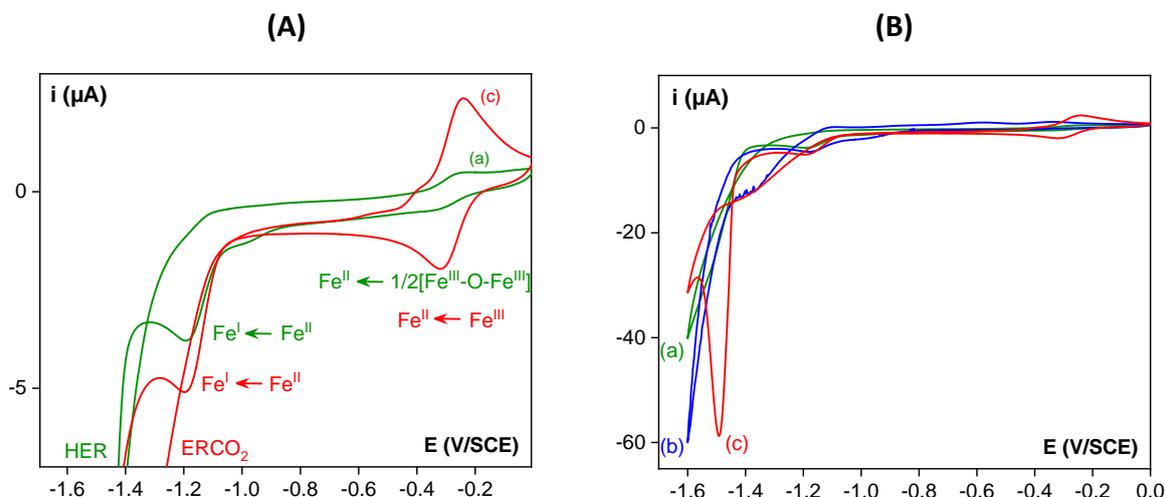


Figure 7 : (A) et (B) courbes de VC de 0.5 mM de FeTSPP sur GC 3 mm à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ dans différents électrolytes aqueux : (a) dans $\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M KHCO}_3$ sous Ar à pH 8.6, (b) sous CO_2 à pH 6.8 et (c) dans $\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ sous CO_2 à pH 4.5. Reproduit avec copyright © 2023, Springer.^[41]

Pour déterminer l'efficacité de ce catalyseur en solution aqueuse vis-à-vis de l'ERCO₂, nous avons fait plusieurs électrolyses à potentiels imposés et dans différents milieux (Tableau 3). Le meilleur R_f a été obtenu à pH 4.5 dans $\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ à -1.45 V. On voit ici que le pH peut jouer un rôle sur l'efficacité du catalyseur puisqu'à pH 6.8 dans 0.45 M KHCO₃, la conversion de CO₂ en CO est très faible ($E_{\text{app}} = -1.50 \text{ V} / R_{f\text{CO}} = 4 \%$). Classiquement, c'est cet électrolyte qui est largement utilisé pour l'ERCO₂ car la solution d'hydrogénocarbonate permet de maintenir le pH stable en présence de CO₂ (solution tampon).^[51] En accord avec les premières études décrites par Takahashi et al.^[52] en 1979 qui ont révélé que la courbe de VC de FeTSPP ne présente aucune activité catalytique de la RRCO₂ comparé à son homologue CoTSPP.

Au même pH que dans Na₂SO₄, dans une solution tampon phosphate 0.1 M H₃PO₄/KH₂PO₄ (PBS) le complexe conduit uniquement à la production de H₂. Ce résultat est en accord avec les précédentes études rapportées par Costentin et al.^[4] avec d'autres MP de Fer solubles dans l'eau (ex. FeTAM, Figure 1). En effet, il faut savoir que la FeTPP est également connue pour être un bon catalyseur de l'HER, et les résultats de la catalyse homogène de l'ERCO₂ avec FeTSPP indiquent une forte compétition entre l'HER et l'ERCO₂, dépendante du pH et de la nature de l'électrolyte.^[53]

Dans le présent projet, la question était : **(i)** quel est le comportement catalytique de la **FeTSPP** lorsqu'elle est immobilisée dans un LDH et **(ii)**, quel est dans ce cas le rôle du matériaux hôte pour l'ERCO₂. Donc, malgré les résultats obtenus avec la **FeTSPP** en solution homogène, nous avons investi les CPE avec le matériau hybride **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP**.

Tableau 3 : Résultats des électrolyses en solution avec 0.5 mM FeTSPP (ET : papier carbone, S_{app} = 2 cm²).

| Electrolytes ^a | 0.10 M Na ₂ SO ₄ pH 4.5 | 0.45 M KHCO ₃ pH 6.8 | 0.10 M PBS pH 4.5 | 0.10 M KCl + KOH pH 6.3 |
|-------------------------------|--|------------------------------------|----------------------|----------------------------|
| E _{app} / V vs. SCE) | -1.45 | -1.50 | -1.40 | -1.45 |
| Q _{exp} / C | 67 | 63 | 47 | 30 |
| Rf CO / % | 18 | 4 | 0 | 28 |
| Rf H ₂ / % | 60 | nd* | 100 | nd* |

^a sous CO₂ ; *nd = non déterminé

II.3.b. Propriétés électrochimiques et catalytiques de Zn₂Cr-LDH-FeTSPP

Pour évaluer les propriétés électrochimiques du matériau **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP**, des dépôts sur GC ont été préparés et étudiés dans différents électrolytes ; 0.1 M LiClO₄, NaClO₄, KClO₄ et Na₂SO₄. Dans tous les électrolytes, le signal à - 0.30 V vs. SCE (Fe^{III/II}) est difficilement visible sous Ar, mais après saturation de l'électrolyte au CO₂, le signal du système redox augmente en intensité et devient réversible (Figure 8.A). Il semble que la présence de CO₂ dissous (carbonates) favorise la forme monomère **FeTSPP** dans le matériau. Néanmoins, c'est dans Na₂SO₄ que le système redox Fe^{III/II} présente la meilleure réponse. Le signal est réversible (E₂⁰ = - 0.27 V, ΔE_p = 55 mV) proche en potentiel de celui qui a été obtenu pour FeTSPP en solution homogène, dans les mêmes conditions. (Figure 7.A). On peut souligner que l'intensité du système redox Fe^{III/II} est particulièrement faible par rapport à la réponse électrochimique d'autres espèces considérées en référence (sulfonates d'antraquinone, sulfonates de ferrocène, ou 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonate)) immobilisées dans des LDH.^[54-56]

La principale différence avec ces espèces est que le nombre de groupements anioniques sur la **FeTSPP**, est différent (quatre). En effet, la quantité maximale d'espèces pouvant être intercalées dans un même matériau donné est moins importante que pour des espèces

possédant plus de groupements anioniques (ici sulfonates), ceci sans compter que **FeTSPP** doit en plus être sous sa forme monomère pour être électroactif (Tableau 3).

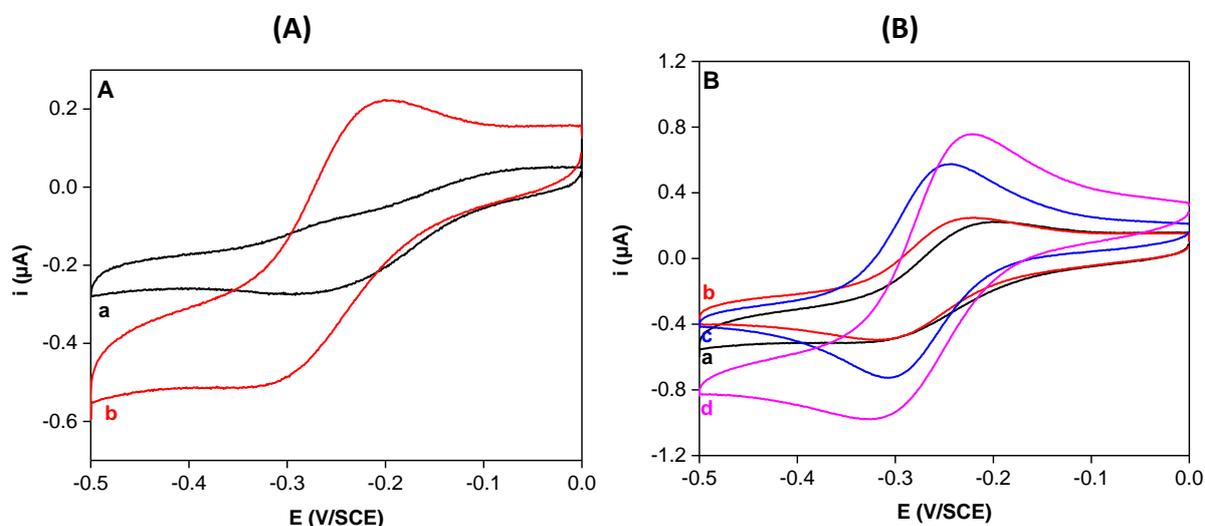


Figure 8 : Courbes de VC de $\text{Zn}_2\text{Cr-LDH-FeTSPP@GC}$ (3 mm) 5^{ème} cycle à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; (A) dans $\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M LiClO}_4$, (a) sous Ar à pH 8.0 et sous CO_2 (b) à pH 4.5 ; (B) à pH 4.5 dans $\text{H}_2\text{O} +$ (a) 0.1 M LiClO_4 , (b) NaClO_4 , (c) KClO_4 et (d) Na_2SO_4 . Reproduit avec copyright © 2023, Springer. ^[41]

Le processus de réduction de la **FeTSPP**, intercalée dans le LDH, a l’allure d’un processus contrôlé par la diffusion. La Figure 9 indique que l’intensité des pics (I_{pa} et I_{pc}) du système $\text{Fe}^{\text{III/II}}$, à différentes vitesses de balayages entre 10 et 100 mV s^{-1} , est proportionnelle à $v^{1/2}$, dans une solution électrolytique en présence de CO_2 . En estimant par SEM l’épaisseur du film ($2 \mu\text{m}$) sur GC de diam. 3 mm, et en connaissant la quantité de **FeTSPP** immobilisée sur la surface de l’électrode (2×10^{-8} mole), le coefficient de diffusion apparent (D_{app}) a été calculé selon l’équation de Randles-Sevcik (Eq. 2), présentée ci-dessous. (i_p) correspond à l’intensité du système redox, (F) à la constante de Faraday, (A) à la surface de l’électrode, $[cat]$ à la concentration du catalyseur, ($D \approx D_{app}$) au coefficient de diffusion qui est équivalent au coefficient de diffusion apparent, (v) à la vitesse de balayage (R) à la constante des gaz et pour finir (T) à la température). D’après cette relation D_{app} est de l’ordre de $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette très faible valeur indique que la quantité de **FeTSPP** électroactive sera faible du fait de la difficulté de transport des charges dans le matériau ; cette quantité sera approximativement inférieure à 1 % des **FeTSPP** immobilisées dans le matériau.

$$\text{Eq. 2} \quad i_p = 0.446FA[cat]\sqrt{\frac{FDv}{RT}}$$

Sachant que la nature de l'électrolyte joue également un rôle dans l'activité électrochimique du complexe en solution, on peut penser que le transport de charges dans le film est limité par les déplacements des ions (diffusion) qui permettent de compenser les charges dans le film. Il est clair que pour une application catalytique, il s'agit d'une limitation importante. Comme une faible quantité de **FeTSPP** immobilisée devrait être électrocatalytiquement active, ceci conduit à une fine couche de matériau active. En effet, la taille de celle-ci est égale à $\sqrt{\frac{D_{app}}{k_{cat}}}$ avec k_{cat} , la vitesse catalytique apparente en s^{-1} . Comme le film sur GC est beaucoup plus dense que sur le CP, cette limitation devrait être moins importante pour les EM sur GC.

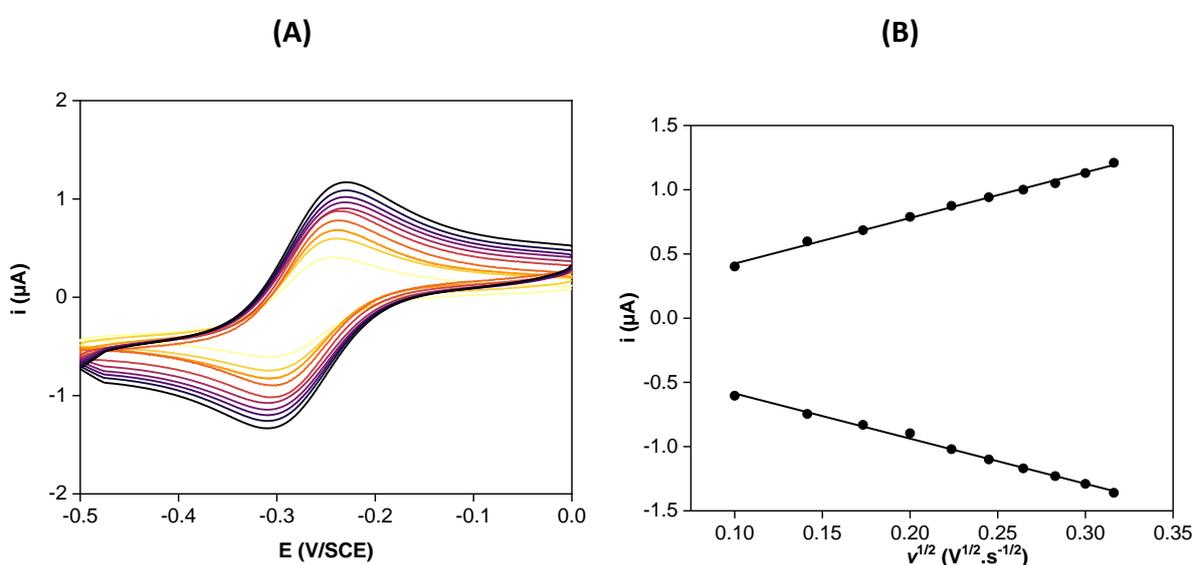


Figure 9 : (A) Courbes de VC de **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP@GC** dans H₂O + 0.1 M Na₂SO₄ sous CO₂ à pH 4.5 ($10 \leq v \leq 100 \text{ mV s}^{-1}$) ; (B) évolution de i_{pa} et i_{pc} en fonction de $v^{1/2}$. Reproduit avec copyright © 2023, Springer. ^[41]

II.3.b. Propriétés électrocatalytiques de **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP**

La Figure 10.A représente les courbes de VC des électrodes **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP@GC** sous Ar et sous CO₂. Ces courbes montrent, ici encore, que la présence du CO₂ a un impact sur la réponse électrochimique du matériau. Les pics à -1.50 V (sous Ar et sous CO₂) sont associés aux pics entre -1.20 V et -1.00 V au balayage retour en oxydation. Ils sont attribués à la réduction de Zn²⁺ et à l'oxydation de l'espèce générée en réduction, puisque le matériau

Zn₂Cr-LDH-NO₃@GC sans la **FeTSPP**, révèle les mêmes pics cathodiques et anodiques (Figure 10.B).

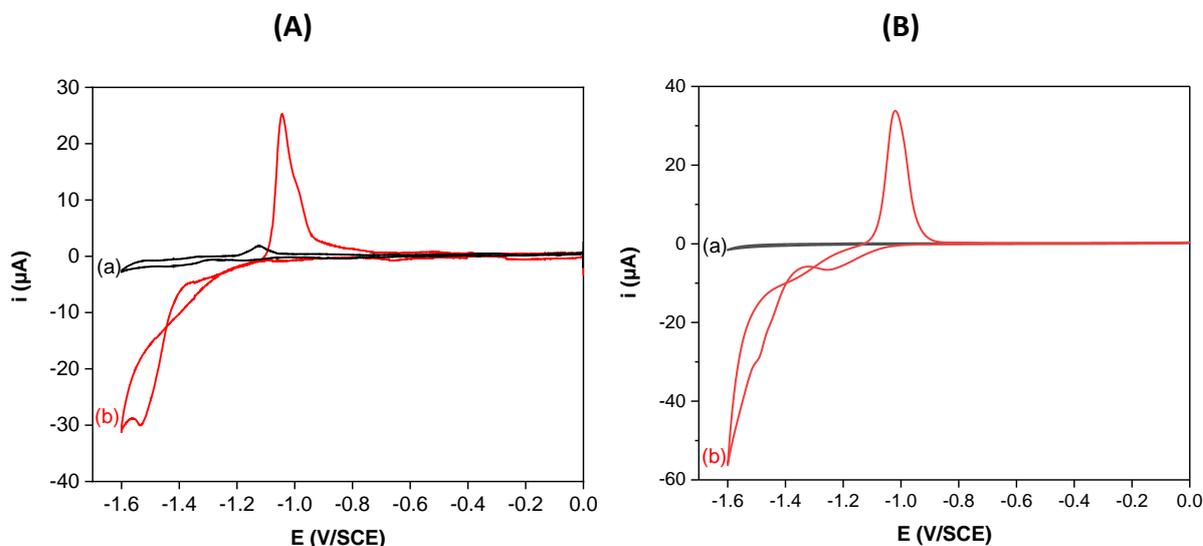


Figure 10 : Courbes de VC dans H₂O + 0.1 M Na₂SO₄ des EM sur GC (3 mm) à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, (a) sous Ar à pH 8.6 et (b) sous CO₂ à pH 4.5 (5^{ème} cycle) ; (A) Zn₂Cr-LDH-FeTSPP@GC (B) Zn₂Cr-LDH-NO₃@GC. Reproduit avec copyright © 2023, Springer. ^[41]

En considérant les propriétés électrochimiques et catalytiques de **FeTSPP** en phase homogène et au sein du LDH, plusieurs électrolyses en conditions catalytiques ont été réalisées à différents potentiels : - 1.40, -1.50 et -1.60 V dans H₂O + 0.1 M N₂SO₄ (Tableau 4). D'après les analyses de gaz effectuées par CPG-MS, le produit majoritaire formé était de l'hydrogène. Une quantité inférieure à 1 % de CO a été analysée et aucun autre produit de réduction du CO₂ n'a été détecté (CPG-MS/HPLC). Après avoir effectué l'électrolyse avec le matériau hôte (**Zn₂Cr-LDH-NO₃@CP**), on peut conclure que la matrice à base de Zn²⁺ favorise la réduction des protons. Pour pallier ce problème, **FeTSPP** a été intercalé dans un matériau LDH à base de Mg et d'Al. Ce matériau hôte est électrochimiquement actif à partir de - 1.30 V mais il est moins stable aux bas pH (Figure 11). Que ce soit à -1.60 V ou à -1.40 V l'ERCO₂ avec **Mg₂Al-LDH-FeTSPP@CP** conduit à du H₂ comme produit majoritaire. Nous pouvons, dans ce cas, confirmer la faible activité catalytique de **FeTSPP** vis à vis de l'ERCO₂ lorsqu'elle est immobilisée dans des matrices de LSH et dans les conditions de catalyse et la non innocence des matériaux hôtes utilisés.

Tableau 4 : Electrolyses avec les matériaux LDH@CP ($S_{app} = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ sous CO_2 (pH 4.5), $E_{app} = -1.60 \text{ V}$.

| | Zn₂Cr-LDH-FeTSPP@CP | Zn₂Cr-LDH-NO₃@CP | Mg₂Al-LDH-FeTSPP@CP |
|-----------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| Courant / mA | 6.2 | 2.0 | 3.0 |
| Charge / C | 90 | 63 | 40 |
| Rf CO / % | < 1 | < 1 | 3 |
| Rf H₂ / % | >75 | >73 | 97 |

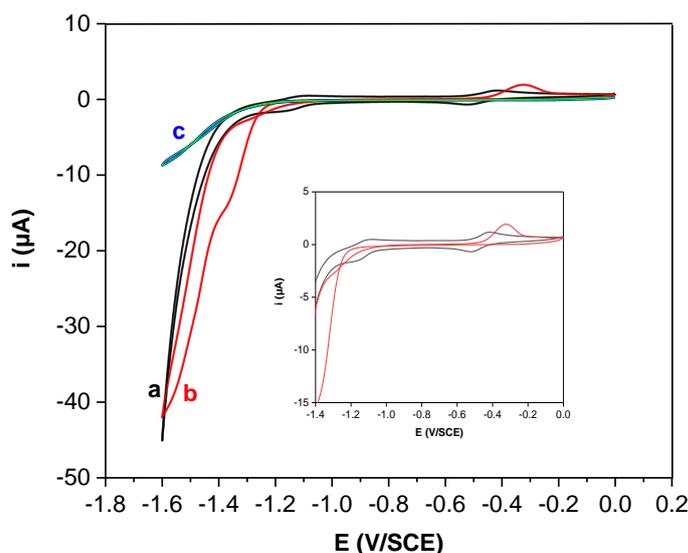


Figure 11 : Courbes de VC dans $\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ des EM sur GC (3 mm) à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; **Mg₂Al-LDH-FeTSPP@GC** (a) sous Ar à pH 8.6 et (b) sous CO_2 à pH 4.5 et (c) **Mg₂Al-LDH-NO₃@GC** sous CO_2 à pH 4.5. Figure insérée : zoom des courbes de VC (a) et (b). Reproduit avec copyright © 2023, Springer. ^[41]

III. Conclusion

Dans ce chapitre, deux matériaux hybrides ont été décrits : **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP** et **Zn-LSH-FeTSPP**. Ils ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation à pH constant. Les caractérisations structurales et spectroscopiques UV-Vis ont montré que la FeTSPP était sous forme de dimère μ -oxo ($\text{O}(\text{FeTSPP})_2$) dans les matériaux et que le macrocycle était positionné perpendiculairement aux feuillets hydroxylés, quelque soit le LOH. Les études électrochimiques réalisées avec **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP** montrent une faible électroactivité (<1%) du monomère **FeTSPP** à pH 4.5 ($\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$).

En catalyse homogène dans un solvant purement organique, la **FeTPP** en présence d'un co-catalyseur est sélective pour l'ERCO₂.^[1,2] Les résultats de cette étude relative à la **FeTSPP**, qui est soluble dans l'eau, montrent une sélectivité de la **FeTSPP** plutôt pour l'HER que pour l'ERCO₂ en milieux aqueux. Les groupements sulfonate ont un effet négatif sur l'activité catalytique complexe, car avec quatre groupements ammonium (**FeTAM**, Figure 1), le rendement en CO lors de l'ERCO₂ est proche de 100 % dans H₂O + 0.1 M KCl à pH 6 (ajusté avec KOH) et à un faible potentiel ($E_{app} = -0.86$ V vs. NHE soit -1.10 vs. SCE). Dans cette étude il a également été montré que le pH et l'électrolyte ont une influence importante sur la sélectivité du catalyseur. En effet, en utilisant un électrolyte PBS à pH 6, le rendement faradique en CO chute à 50 % et il y a production de H₂, issu de la réduction des protons de l'eau. Par ailleurs, en diminuant le pH il y a formation exclusive d'hydrogène.^[4] Récemment, ces études ont été poursuivies dans des électrolytes à pH neutre en utilisant 0.5 M ou 0.1 M de KHCO₃, NaHCO₃ et CsHCO₃ et en testant ce complexe dans une cellule à flux. Cette étude confirme l'efficacité et la sélectivité de **FeTAM** pour la production de CO.^[57]

Dans notre cas, la **FeTSPP** dans les mêmes conditions (Tableau 3) conduit à un Rf de 28 % avec 0.1 M KCl à pH 6 ($E_{app} = -1.45$ V, Q = 30 C) et uniquement de 3 % dans KHCO₃ ($E_{app} = -1.50$ V). La sélectivité de la FeTPP n'est pas améliorée avec l'immobilisation du complexe dans le matériau LDH. Cette première étude soulève un point crucial du projet, qui est la non innocence des matrices vis à vis de l'HER et de l'ERCO₂. En effet, les analyses par VC de ces matériaux hôtes, sous CO₂, indiquent une électroactivité à partir -1.0 V et -1.3 V, due à la réduction du Zn et du Mg, pour Zn₂Cr-LDH-NO₃ et Mg₂Al-LDH-NO₃, respectivement.

Durant cette étude, les propriétés électrocatalytiques de ces nouveaux matériaux hybrides pour la réaction d'électroréduction du CO₂, ont été étudiées pour la première fois. Le principal produit électrogénéré durant l'ERCO₂ en milieux aqueux était H₂. Cette étude nous a donné des pistes pour la suite du projet :

- La matrice hôte doit avoir une structure permettant une bonne diffusion des ions et des électrons.
- Le potentiel d'électro-activité (réduction des métaux) du matériau hôte doit être assez négatif pour ne pas interférer dans l'ERCO₂ au cours de l'électrocatalyse et ne pas détruire la structure initiale de l'hydroxyde lamellaire.

- La matrice doit être inactive catalytiquement pour éviter l'HER en milieu aqueux, voir aussi l'ERCO₂.
- Les candidats potentiels (complexes avec des fonctions anioniques) doivent être des catalyseurs efficaces pour la CO₂ERR en solution homogène aqueuse, pour être immobilisés dans une matrice hôte de type LSH/LDH.

IV. Bibliographie

- [1] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1769–1776.
- [2] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19981–19985.
- [3] C. Costentin, S. Drouet, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9023–9031.
- [4] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, A. Tatin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2015**, *112*, 6882–6886.
- [5] P. R. Cooke, J. R. L. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, *14*, 1913–1923.
- [6] C. Gilmartin, J. R. L. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, *2*, 243–251.
- [7] C.-J. Liu, S.-G. Li, W.-Q. Pang, C.-M. Che, *Chem. Commun.* **1997**, 65–66.
- [8] H. Nobukuni, Y. Shimazaki, H. Uno, Y. Naruta, K. Ohkubo, T. Kojima, S. Fukuzumi, S. Seki, H. Sakai, T. Hasobe, F. Tani, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11611–11623.
- [9] L. Lin, C. Hou, X. Zhang, Y. Wang, Y. Chen, T. He, *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, *221*, 312–319.
- [10] J. H. Zagal, S. Griveau, K. I. Ozoemena, T. Nyokong, F. Bedioui, *J. Nanosci. Nanotech.* **2009**, *9*, 2201–2214.
- [11] B.-X. Dong, S.-L. Qian, F.-Y. Bu, Y.-C. Wu, L.-G. Feng, Y.-L. Teng, W.-L. Liu, Z.-W. Li, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 4662–4669.
- [12] L. Nicole, C. Laberty-Robert, L. Rozes, C. Sanchez, *Nanoscale* **2014**, *6*, 6267–6292.
- [13] M. Rebber, C. Willa, D. Koziej, *Nanoscale Horiz.* **2020**, *5*, 431–453.
- [14] C. Taviot-Guého, M. Halma, K. Charradi, C. Forano, C. Mousty, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1898–1905.
- [15] Z. Tong, T. Shichi, K. Takagi, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2258–2261.
- [16] M. Shao, J. Han, W. Shi, M. Wei, X. Duan, *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1077–1080.
- [17] M. Halma, K. Aparecidiasdefreitascastro, C. Taviotgueho, V. Prevot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* **2008**, *257*, 233–243.
- [18] M. Halma, K. A. D. D. F. Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, *310*, 42–50.
- [19] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 39–68.
- [20] S. Bonnet, C. Forano, A. De Roy, J. P. Besse, P. Maillard, M. Momenteau, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1962–1968.
- [21] G. S. Machado, G. G. C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* **2010**, *274*, 130–141.
- [22] J. Demel, P. Kubát, I. Jirka, P. Kovář, M. Pospíšil, K. Lang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16321–16328.
- [23] J. Demel, K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5154–5164.

- [24] S. Eyele-Mezui, P. Vialat, C. Higy, R. Bourzami, C. Leuvrey, N. Parizel, P. Turek, P. Rabu, G. Rogez, C. Mousty, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13335–13342.
- [25] S. Nakagaki, K. Mantovani, G. Sippel Machado, K. Dias De Freitas Castro, F. Wypych, *Molecules* **2016**, *21*, 291.
- [26] E. Káfuňková, C. Taviot-Guého, P. Bezdička, M. Klementová, P. Kovář, P. Kubát, J. Mosinger, M. Pospíšil, K. Lang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2481–2490.
- [27] X. Ren, H. Ren, Y. Zhou, L. Zhang, F. K. Shehzad, C. Li, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2018**, *22*, 758–763.
- [28] G. Abellán, E. Coronado, C. J. Gómez-García, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, *Polyhedron* **2013**, *52*, 216–221.
- [29] M. Shao, X. Xu, J. Han, J. Zhao, W. Shi, X. Kong, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Langmuir* **2011**, *27*, 8233–8240.
- [30] S. Nakagaki, K. A. D. F. Castro, G. M. Ucoski, M. Halma, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2329–2337.
- [31] S. R. Tavares, C. Carvalho, K. M. Mantovani, F. Wypych, S. Nakagaki, A. A. Leitão, *Appl. Clay Sci.* **2020**, *185*, 105410.
- [32] K. Teramura, H. Tsuneoka, K. Ogura, T. Sugimoto, T. Shishido, T. Tanaka, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2276–2281.
- [33] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G. G. C. Arízaga, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 417–423.
- [34] C. Zhang, J. Zhao, L. Zhou, Z. Li, M. Shao, M. Wei, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11516–11523.
- [35] C. Zhang, J. Yang, K. Hara, R. Ishii, H. Zhang, T. Itoi, Y. Izumi, *J. Catal.* **2022**, *413*, 588–602.
- [36] J. Xu, X. Liu, Z. Zhou, L. Deng, L. Liu, M. Xu, *Energy Fuels* **2021**, *35*, 16134–16143.
- [37] C. I. Ezech, M. Tomatis, X. Yang, J. He, C. Sun, *Ultrason Sonochem.* **2018**, *40*, 341–352.
- [38] S. Ishihara, P. Sahoo, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, J. Labuta, J. P. Hill, K. Ariga, K. Watanabe, Y. Yamauchi, S. Suehara, N. Iyi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18040–18043.
- [39] Y. Liu, H. Wu, L. Min, S. Song, L. Yang, Y. Ren, Y. Wu, R. Zhao, H. Wang, Z. Jiang, *J. Membr. Sci.* **2020**, *598*, 117663.
- [40] A. Tarhini, Etude d'hydroxydes Doubles Lamellaires Pour La Réduction Électro-Catalytique Du CO₂, Thèse, Université de Clermont Auvergne, **2023**.
- [41] A. Tarhini, J. Aguirre-Araque, M. Guyot, C. Costentin, G. Rogez, S. Chardon-Noblat, V. Prevot, C. Mousty, *Electrocatalysis* **2023**, *14*, 111–120.
- [42] P. Böhm, H. Gröger, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 22–28.
- [43] S.-M. Chen, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *407*, 123–130.
- [44] S.-M. Chen, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1663–1673.
- [45] C. Shen, J. Ma, T. Zhang, S. Zhang, C. Zhang, H. Cheng, Y. Ge, L. Liu, Z. Tong, B. Zhang, *Appl. Clay Sci.* **2020**, *187*, 105478.

- [46] E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3162–3167.
- [47] J. R. Sutter, P. Hambright, P. B. Chock, M. Krishnamurthy, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2764–2765.
- [48] A. A. El-Awady, P. C. Wilkins, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2053–2057.
- [49] S. Lee, A. Ahn, M. Y. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, *36*, 832–837.
- [50] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2423–2436.
- [51] H. Zhong, K. Fujii, Y. Nakano, F. Jin, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 55–61.
- [52] K. Takahashi, K. Hiratsuka, H. Sasaki, S. Toshima, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 305–308.
- [53] I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3982–3983.
- [54] C. Mousty, S. Therias, C. Forano, J.-P. Besse, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *374*, 63–69.
- [55] C. Mousty, C. Forano, S. Fleutot, J.-C. Dupin, *Electroanalysis* **2009**, *21*, 399–408.
- [56] S. Therias, C. Mousty, C. Forano, J. P. Besse, *Langmuir* **1996**, *12*, 4914–4920.
- [57] K. Torbensen, C. Han, B. Boudy, N. Wolff, C. Bertail, W. Braun, M. Robert, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3034–3038.

CHAPITRE IV



*Synthèse et étude des propriétés
électrochimiques de complexes de
ruthénium bis-carbonyle bipyridine
fonctionnalisée par des groupes ester et
acide carboxylique*



I. Introduction

Comme présenté dans le chapitre I, les complexes dérivés de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ sont des précurseurs de polymères organométalliques $[\text{Ru}^0(\text{L})(\text{CO})_2]_n$, (L = dérivés bpy) catalyseurs hétérogènes de l'ERCO₂. La particularité de ce polymère est que la nature des substituants de la bpy en position 4,4' permet de contrôler la sélectivité de la RRCO₂. Les groupements donneurs favorisent la production de CO, tandis que les groupements attracteurs orientent vers l'AF. De très bons rendements faradiques ont été obtenus à des potentiels peu négatifs dans des électrolytes aqueux.^[1-4]

Pour pallier le problème de stabilité de ce polymère à l'air, des fonctions pyrrole (pyr) ont été intégrées au ligand bpy du complexe précurseur. L'oxydation du pyr conduit à l'électropolymérisation et la formation d'un film de polypyrrole fonctionnalisé, stable en présence d'oxygène, à la surface de l'électrode.^[3,5,6] À ma connaissance, il n'y a pas eu d'autre étude ayant pour but d'immobiliser $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ dans des polymères et/ou matériaux pour l'ERCO₂.

Dans le cadre de notre projet, les complexes dérivés de $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ semblent être des candidats prometteurs pour la préparation de matériaux hybrides, en raison de leur faible surtension pour la catalyse de l'ERCO₂ qui devrait minimiser les interférences avec les matériaux hôtes LSH/LDH dans lesquels ils seront immobilisés. Dans ce cas, le catalyseur immobilisé devrait être électrochimiquement activé pour réagir avec le CO₂ avant les métaux constituant les matériaux hôtes. Ceci devrait préserver l'intégrité des matériaux et éviter toute dégradation par leur réduction électrochimique, comme nous avons pu le voir lorsqu'il y avait libération du catalyseur moléculaire dans l'électrolyte (Chapitre II, partie 3).

Pour immobiliser les catalyseurs $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ dans les LOH, il est nécessaire de fonctionnaliser le ligand L avec des acides, précurseurs d'anions en conditions basiques pour créer une connexion avec les feuillettes hydroxylées des LSH/LDH. Nous avons réalisé la synthèse et l'étude des propriétés électrochimiques de $[\text{Ru}^{\text{II}}(5,5'\text{bpy}(\text{COOH})_2)(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (**RuL1-ac** ; Figure 1). Dans la littérature, bien que la synthèse de ces complexes soit décrite, aucune étude ne mentionne les propriétés électrochimiques avec des EWG substituants la bpy en 5,5'. Néanmoins, quelques publications présentent les courbes de VC en solution hydro-organique, sous Ar et sous CO₂ du complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(4,4'\text{bpy}(\text{COOH})_2)(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (**RuL3-ac**, Figure 1).^[7-9]

Antérieurement, au laboratoire, ces précurseurs monomères ont longuement été étudiés avec divers substituants en position 4,4' de la bpy, mais aucune de ces études n'a été menée sur **RuL3-ac**.^[3]

Nous avons étudié dans un premier temps l'effet de la substitution par -COOMe dans le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(5,5'\text{-bpy}(\text{COOMe})_2)(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (**RuL1** ; Figure 1). Les résultats ont été comparés aux précédentes études des complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (**Ru-bpy**) et $[\text{Ru}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy}(\text{COiPr})_2)(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, (**RuL7** ; Figure 1).^[1,3,10,11]

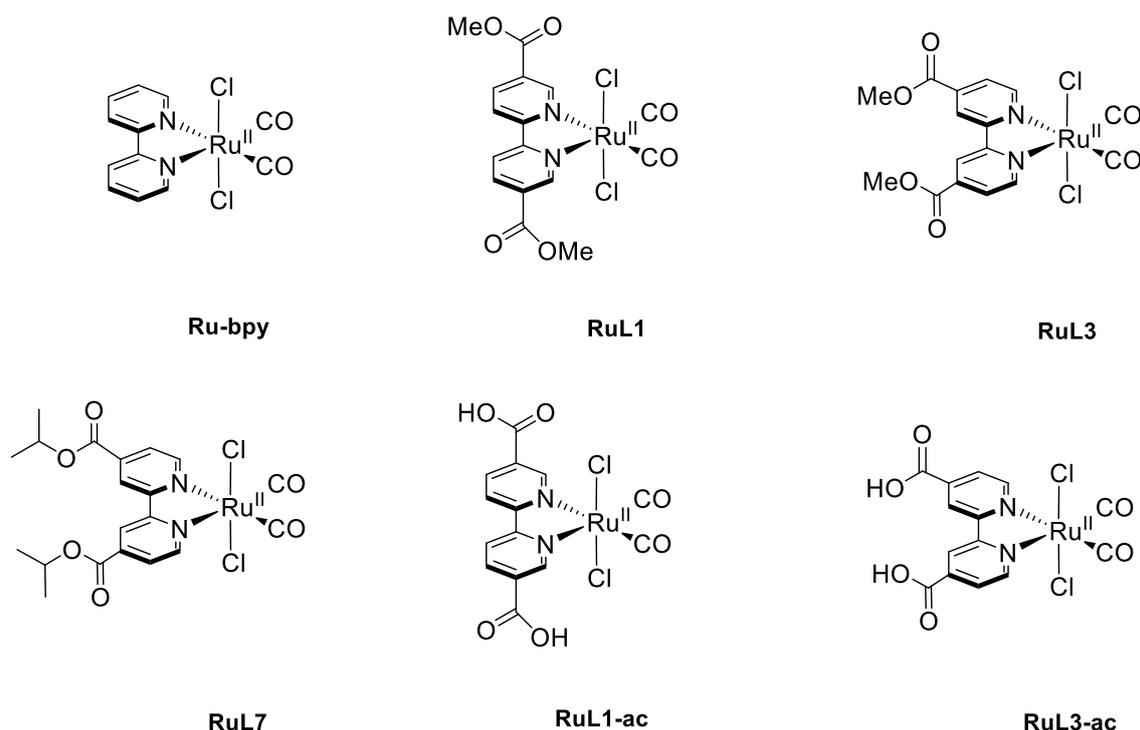


Figure 1 : Ligands et complexes décrits dans ce chapitre IV.

Nous avons suivi les synthèses publiées pour préparer les complexes, il faut souligner que la synthèse est délicate, car elle engendre la formation de nombreux sous-produits (complexes de structure proche) qu'il est difficile de séparer du complexe cible. Nous consacrons la première partie de ce chapitre à la mise au point des deux synthèses des complexes **RuL1** et **RuL1-ac**.

II. Synthèses des complexes

Deux méthodes de synthèse ont été testées pour préparer **RuL1** et **RuL1-ac**. Dans un premier temps **RuL1** a été obtenu en utilisant la méthode décrite par Kinnunen et al.^[12-14] Le

principe consiste à porter à reflux, pendant 18 h $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ (dimère commercial) dans une solution de MeOH, en condition inerte. Par la suite, le ligand en quantité stœchiométrique, dissous dans le même solvant sous Ar, est ajouté à la solution de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, puis porté à reflux pendant 18 h. Une fois revenu à TA et après deux jours à 4 °C, **RuL1** précipite. Avec cette méthode, un mélange de deux complexes a été obtenu contenant **RuL1**. Par RMN on peut identifier la nature des sous-produits. Dans ce cas il s'agit de $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{CO})_2(\text{COOMe})\text{Cl}]$, issu de la réaction entre le MeOH et un ligand carbonyle, caractérisé par RMN par analogie avec $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})_2(\text{COOMe})\text{Cl}]$ (cf. Chapitre VI).^[15]

Afin d'éviter la formation du complexe méthoxy carbonyle, nous avons envisagé de réaliser la réaction dans d'autres solvants tels que le THF, EtOH ou CH_3CN .^[16] Toutefois, ces solvants ne sont pas utilisables pour le ligand peu soluble **L1-ac**. Nous avons tenté la synthèse de **RuL1-ac** dans MeOH et THF, et la formation du complexe n'a pas été mise en évidence, même après avoir laissé le mélange sous reflux pendant plusieurs jours. Pour pallier à ce problème, nous nous sommes inspirés de la procédure décrite par Haukka et al.^[8] pour la synthèse de $[\text{Ru}(\text{4,4'bp}(\text{COOH})_2)(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ en mélangeant $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ et le ligand dans $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (37 %) à 200 °C sous pression pendant 3 h. En utilisant cette méthode, mais en travaillant à pression atmosphérique (PA) sous reflux pendant plusieurs jours, le complexe **RuL1** n'a pas pu être obtenu.

Finalement, en partenariat avec le laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon, nous avons entrepris des synthèses sous micro-ondes (MW). Les premiers tests réalisés sont encourageants, car sous MW à 150 °C pendant 3 h le mélange $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ et **L1-ac** dans $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (37 %) conduit à un rendement de 25 % de **RuL1-ac** en mélange avec 66 % de ligand et 9 % du complexe *cis*(Cl)-*cis*(CO) isomère de **RuL1-ac** caractérisés par RMN ^1H . Comme évoqué précédemment, la séparation entre les deux complexes *trans*(Cl)-*cis*(CO) et *cis*(Cl)-*cis*(CO) n'est pas simple. En changeant le solvant par du THF ou du MeOH, le ratio entre les deux complexes change. On obtient respectivement un mélange 40/60 et 25/75 % des deux isomères *trans*(Cl) et *cis*(Cl) et, dans ce cas, la totalité du ligand a réagi. Nous avons poursuivi ces essais de synthèses, mais finalement la méthode n°2, décrite ci-dessous, a été utilisée pour synthétiser **RuL1**, **RuL1-ac** et **RuL3-ac**

La deuxième méthode de synthèse des complexes Ru-carbonyle consiste à utiliser le polymère $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})\text{Cl}_2]_n$, comme précurseur. Celui-ci doit être préalablement synthétisé en

utilisant la méthode décrite par Anderson et al.^[17] dont le protocole a récemment été repris afin d'apporter des améliorations.^[18,19] La Figure 2 présente le schéma réactionnel et la structure du polymère où les ligands chloro sont pontants et relient les Ru via des coordinations cis et trans, tandis que les carbonyles sont terminaux et coordonnés en position cis.^[20]

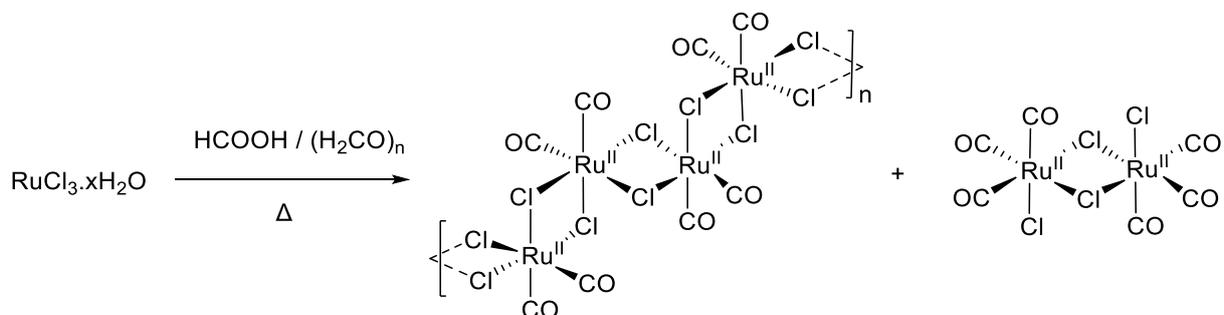
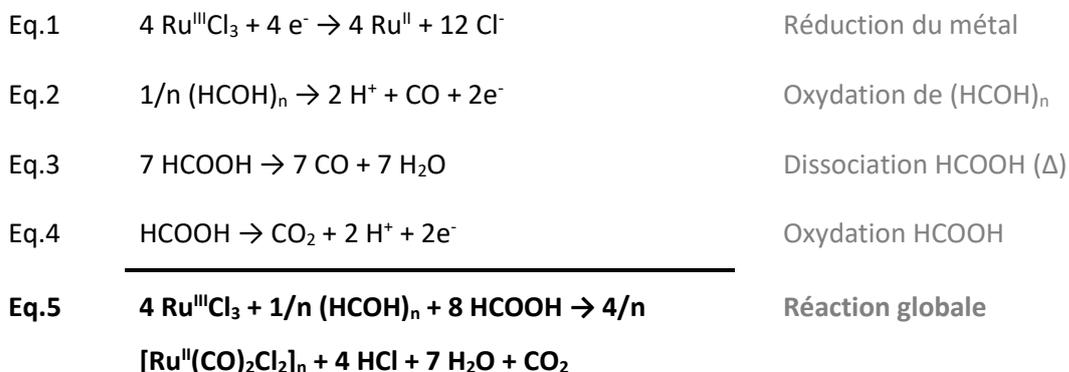


Figure 2 : Schéma réactionnel de la formation de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ et du dimère (sous-produit).^[20]

La réaction est une décarbonylation de l'HCOOH, assistée par la réduction de RuCl_3 ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$) en la présence du formaldéhyde réducteur. Les réactions d'oxydoréduction impliquées dans cette réaction sont :



Au cours de la réaction, la solution passe de brun orange à jaune pâle après minimum 6 h de reflux. A noter qu'il est possible d'observer un intermédiaire de couleur verte, caractérisé par un changement de couleur, au bout de 1 h de reflux, probablement $\{\text{Ru}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\}^{2-}$ qui a un rôle catalytique.^[18,21,22] Le spectre IR du polymère, après traitement, montre 2 bandes $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ à 2075 et 2022 cm^{-1} , assignées aux modes de vibration asymétrique et symétrique, en accord avec le spectre publié.^[20] Comme indiqué Figure 2, le dimère chloro ponté, est un sous-produit de la réaction qui se caractérise par une bande IR à 2137 cm^{-1} .^[17]

Suite à l'obtention du polymère de ruthénium précurseur, le complexe **RuL1** a été synthétisé. Afin d'éviter la formation de $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{CO})_2(\text{COOMe})\text{Cl}]$ (cf. ci-dessus), le THF a été utilisé comme solvant plutôt que MeOH, classiquement employé,^[17,23,24] puisqu'il permet en plus de solubiliser **L1**. Après traitement, **RuL1** a été obtenu pur avec un rendement de 62 %.

RuL1-ac a été synthétisé en utilisant un mélange équimolaire de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ et de **L1-ac** dans $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (37 %),^[8,25] et, contrairement à la méthode où le dimère $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ est utilisé comme précurseur (cf plus haut), **RuL1-ac** pur a été obtenu avec un rendement de 46 %. Le produit brut de la réaction est composé d'un mélange 50/50 entre le ligand et le complexe que ce soit après 6 h ou après 18 h de reflux. Cependant, la séparation des deux produits est facilitée par la faible solubilité de **L1-ac**, qui est isolée par précipitation. Il faut savoir que ce complexe avait déjà été synthétisé par Sun et al.^[25], mais la RMN renseignée dans leur partie expérimentale semble indiquer la présence des deux isomères du complexe : *trans*(Cl)-*cis*(CO) et *cis*(Cl)-*cis*(CO). Dans notre cas, la sélectivité de la réaction pour le complexe **RuL1-ac** *trans*(Cl)-*cis*(CO) est de 100 % et la courbe de VC et l'analyse élémentaire confirme la pureté du produit.

Le complexe **RuL3-ac** a été synthétisé en utilisant la même méthode, avec un temps de reflux plus long (24 h) ce qui a entraîné en parallèle la formation du complexe *cis*(Cl)-*cis*(CO)-**RuL3-ac** (≈ 9 % d'après l'analyse du spectre RMN) et d'autres complexes non identifiés en très faible quantité (signaux quasi dans le bruit de fond du spectre RMN). Donc le temps de chauffe ne permet pas d'augmenter le rendement, mais entraîne la formation de l'isomère *cis*(Cl) et d'autres impuretés. Bien que **RuL3-ac** ne soit pas complètement pur et malgré sa faible solubilité dans l'électrolyte ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) nous avons pu caractériser le mélange par VC. La courbe de VC présente une vague de réduction irréversible qui est composée de deux pics cathodiques à - 1.34 et -1.43 V. Ce dédoublement du système redox est probablement lié aux deux isomères de **RuL3-ac** présents en solution.

Dans la suite de ce chapitre, les propriétés redox des deux complexes **RuL1** et **RuL1-ac** seront discutées.

III. Étude des propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques de **RuL1** ont été étudiées, afin de les comparer avec celles de **Ru-bpy** et **RuL7**.^[3,5] Par la suite, les courbes de VC de **RuL1-ac** en condition inerte et en présence de CO₂, ont permis d'évaluer son potentiel pour l'immobiliser dans des matériaux LOH.

III.1. Propriétés électrochimiques de RuL1

RuL1 et **RuL1-ac** ont été étudiées dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ et les potentiels sont référencés vs. Ag/AgNO₃. La courbe de VC (Figure 3) de **RuL1** présente en oxydation un système réversible mono-électronique à $E_1^0 = + 1.52$ V ($\Delta E = 60$ mV), qui correspond à l'oxydation Ru^{III/II} (Eq. 6). Le complexe **RuL7** qui possède des substituants ester en position 4,4', s'oxyde au même potentiel (Tableau 1).^[10] Donc l'oxydation centrée sur le centre métallique du complexe n'est pas affectée par la position des EWG sur la bpy.

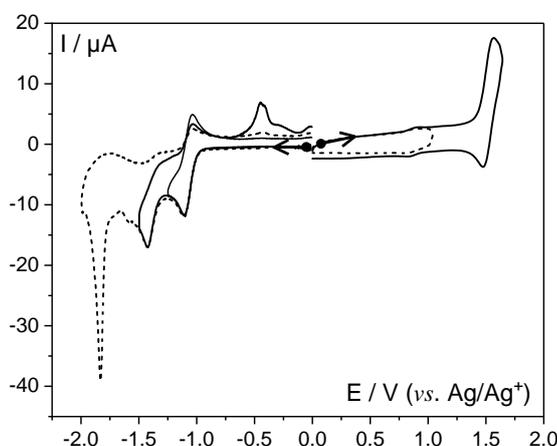
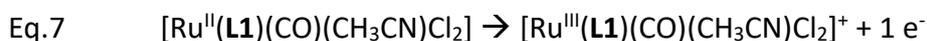
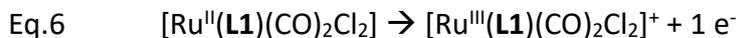


Figure 3 : Courbes de VC dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ + 0.5 mM de **RuL1** sur GC (3 mm) à $v = 100$ mV s⁻¹, sous Ar.

À potentiel moins négatif, un deuxième système réversible de très faible intensité est observé à $E_2^0 = + 0.87$ V ($\Delta E = 50$ mV). Selon une étude précédemment publiée, l'irradiation de **RuL7** ou **Ru-bpy**, conduit à la décooordination d'un ligand carbonyle. La courbe de VC du complexe [Ru^{II}(**L7**)(CO)(CH₃CN)Cl₂] ainsi photo-généré, présente un déplacement du potentiel du système Ru^{III/II} à $E^0 = + 0.85$ V (Tableau 1).^[10] Ainsi, nous avons pu conclure que dans la

solution électrolytique de **RuL1**, une faible quantité de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L1})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]$ est présente et s'oxyde (Eq.7). Comme, cette espèce n'a pas été détectée par RMN, nous pouvons supposer que la photo-substitution a lieu dans la cellule d'électrochimie.



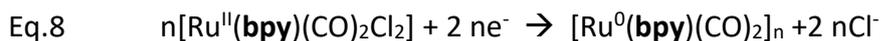
Dans la région cathodique, la courbe de VC indique que RuL1 se réduit réversiblement à $E_3^0 = -1.08 \text{ V}$ ($\Delta E = 60 \text{ mV}$), et l'allure du système reste la même, quelle que soit la vitesse de balayage. A ce stade, la courbe de VC est différente de celles de **RuL7** et **Ru-bpy**. En effet, lorsque le groupe ester substitue la bpy en position 4,4' (**RuL7**) ou seulement avec une bpy non substituée (**Ru-bpy**), la première vague de réduction est irréversible et correspond à un transfert de deux e^- , associé à la décoordination de deux ligands chloro (Eq. 8 [3,5], Tableau 1). Dans le cas de **RuL1**, il semble qu'il y ait plutôt deux réductions mono-électroniques successives dont la première est réversible et la deuxième irréversible à $E_{pc} = -1.44 \text{ V}$. Cette dernière est associée au balayage retour à un pic anodique à $E_{pa} = -0.45 \text{ V}$. Pour finir, un troisième pic très fin à $E_{pc} = -1.83 \text{ V}$, pourrait être lié à la réduction d'une espèce immobilisée à la surface de l'électrode associée ou non à la désorption de cette espèce.

Tableau 1 : Potentiels redox de complexes Ru-carbonyle.

| | 1 ^{ère} réduction E_{pc} / E_{pa} ou E^0 (V) | 2 ^{ème} réduction E_{pc} / E_{pa} ou E^0 (V) | Oxydation E_x^0 (V) | Ref ^[a] |
|--|--|--|---|--------------------|
| Ru-bpy | - 1.51 / - 0.74 | / | +1.45 V | [3] |
| RuL7 | - 1.28 / - 0.40 | / | + 1.52 V | [10] |
| $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L7})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]$ | $E^0 = -1.42$ | - 1.66 | + 0.85 V | [10] |
| $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L7})(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ | $E^0 = -1.66$ | - 1.97 | + 0.22 V | [10] |
| RuL1 | $E_2^0 = -1.08$ $\Delta E_p = 70 \text{ mV}$ | -1.44 / - 0.45 | $E_1^0 = +1.52 \text{ V}$ $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$ | [b] |

^[a] Potentiels mesurés dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4 + 1 \text{ mM}$ de complexe sur GC 3 mm à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ^[b] Nos résultats : Potentiels mesurés dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M n-Bu}_4\text{NPF}_6 + 0.5 \text{ mM RuL1}$ sur GC 3 mm à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sous Ar.

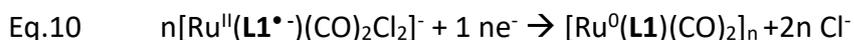
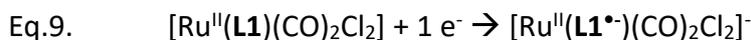
Dans le cas de **Ru-bpy** (Eq.8), le polymère de Ru(0) est insoluble dans l'électrolyte ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$), il précipite à l'interface de la cathode et se dépose pour former un film bleu très adhérent et stable en absence d'oxygène. La croissance du film de polymère peut être mise en évidence par VC via une succession de balayages de potentiels.



Par exemple, pour **RuL7** il faut balayer le potentiel au minimum jusqu'au pic de réduction à 2 e⁻, et au maximum avant le pic anodique de réoxydation Ru^{II/0} qui conduit à la rupture des liaisons métal-métal dans le polymère et à la dissolution du complexe résultant.

Pour vérifier si la réduction de **RuL1** générerait un film de polymère, [Ru(**L1**)(CO)₂Cl₂]_n, des balayages répétitifs de potentiels entre - 0.80 V et -1.47 V, incluant les deux 1^{ères} réductions de **RuL1** et évitant l'oxydation Ru^{II/0} à E_{pa} = - 0.45 V, ont été réalisés (Figure 4). La croissance d'un film électroactif à la surface de la cathode (Figure 4.A) et d'autre part, l'électroactivité du film après transfert de l'EM dans un électrolyte exempt de **RuL1** (Figure 4.B) sont mises en évidence, sans ambiguïté. Il est également possible d'obtenir le même film en appliquant un potentiel à -1.47 V (Q = 5 mC). Quelle que soit la technique d'électro-dépôt, les courbes de VC des films montrent un système redox à E₃⁰ = -1.30 V (ΔE = 110 mV) attribué, par analogie à [Ru⁰(**bpy**)(CO)₂]_n, à la réduction réversible **L1**^{0/•-} des ligands **L1**, donnant une preuve indirecte de la nature probable du dépôt, à savoir : [Ru⁰(**L1**)(CO)₂]_n. Pour compléter la caractérisation, on observe un pic de désorption à E_{pa} = -0.40 V, certainement lié à l'oxydation du Ru⁰-Ru⁰ qui induit la rupture des liaisons métal-métal et la dissolution des espèces [Ru^{II}(**L1**)(CO)₂(CH₃CN)₂]²⁺ ou/et [Ru^I(**L1**)(CO)₂(CH₃CN)₂]²⁺. D'ailleurs, après le deuxième balayage jusqu'à + 0.50 V (Figure 4.B) le signal électrochimique de l'EM n'est plus visible.^[1,3]

Ces premières analyses par VC montrent un processus de réduction de **Ru-L1** en deux étapes mono-électroniques successives, différent du mécanisme en une étape à deux e⁻ mis en évidence pour le complexe **Ru-bpy**^[26] où on observe la formation d'un polymère à liaisons Ru-Ru. On peut donc dire que dans le complexe, la substitution des bpy en position 5,5' avec un EWG n'empêche pas la formation du polymère par réduction bi-électronique. À l'échelle de temps de la VC, on remarque que cette substitution de la bpy en 5,5' stabilise l'espèce mono-réduite [Ru(**L1**^{•-})(CO)₂Cl₂]⁻ qui, après la deuxième réduction mono-électronique et un transfert de charge de **L1**^{•-} vers le centre métallique conduit à [Ru⁰(**L1**)(CO)₂Cl]_n (Eq. 9 et 10).



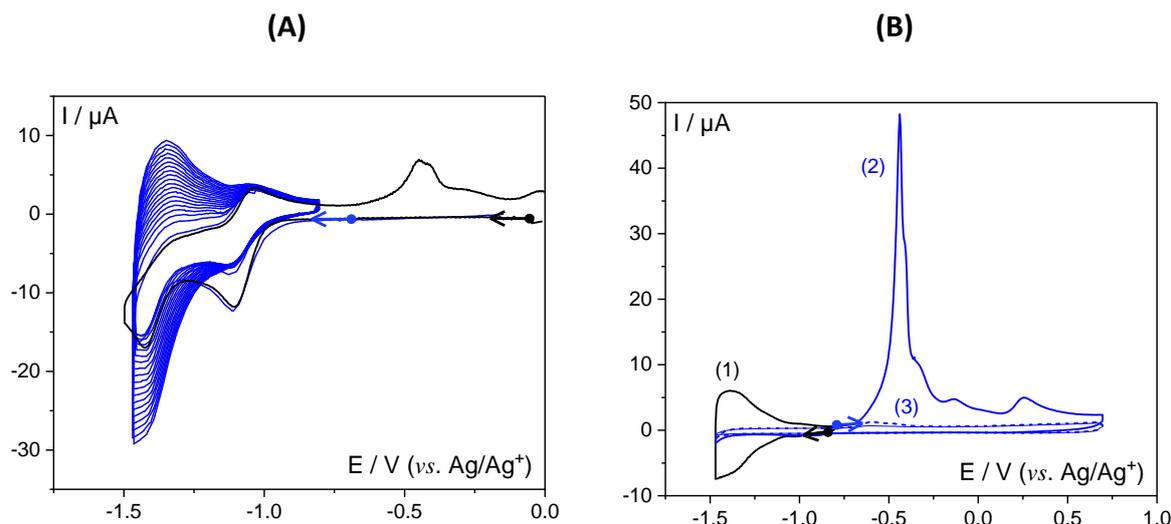


Figure 4 : Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ sur GC (3 mm), sous Ar ; (A) 0.5 mM de **RuL1** à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (20 cycles entre - 0.80 et -1.47 V) ; (B) courbes de VC de l'EM préparée en (A) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ sans complexe à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; (1), (2) et (3) cycles successifs.

Suite à une électrolyse exhaustive sur plaque de GC (3 cm²) réalisée après le deuxième pic de réduction irréversible ($E_{app} = -1.40 \text{ V}$), la courbe de VC de la solution indique d'un part que la totalité de **RuL1** s'est transformée, et d'autre part, que la réduction consomme 2 moles d'e⁻ par mole de **RuL1** et entraîne la décoordination de 2 moles de Cl⁻ (Figure 5.A ; courbe de VC (b) a été comparée à une courbe de VC d'une solution de 4.89 mM Et₄NCl). Étant donné que l'électrolyse a été effectuée en l'absence d'agitation, un précipité bleu/noir s'est déposé à la surface de l'ET, qui ensuite a été analysée dans une nouvelle solution électrolytique (Figure 5.B). Comme sur électrode millimétrique (Figure 4.B), on observe le système **L1**^{0/+} - à $E_4^0 = -1.36$ et à $E_5^0 = -1.60 \text{ V}$ ($\Delta E = 190 \text{ mV}$), probablement le système redox **L1**^{•-/2-}. Nous avons attribué ces systèmes redox, en accord avec les réductions observées pour $[\text{Ru}^0(\text{L7})(\text{CO})_2]_n$ électrogénéré à partir de **RuL7** ($E^0 = -1.19$ et -1.60 V). Ils sont associés à des pics de désorption à partir de -0.45 V .

Pour caractériser l'espèce désorbée de l'EM, nous avons tenté une oxydation du milieu électrolytique hétérogène (présence d'un solide) en appliquant un potentiel de $+0.50 \text{ V}$. Malgré une agitation vigoureuse, le précipité désorbé n'a pas pu être oxydé (courant d'électrolyse quasi nul), même après ajout de quelques mL de DMF. À l'avenir, pour aller plus loin il sera nécessaire de caractériser le dépôt. Lors de l'oxydation du polymère, le sel électrolytique NBu_4ClO_4 plutôt que $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ et/ou le DMSO plutôt que CH_3CN comme

solvant, pourront être utilisés pour augmenter les chances de solubiliser les produits électrogénérés.

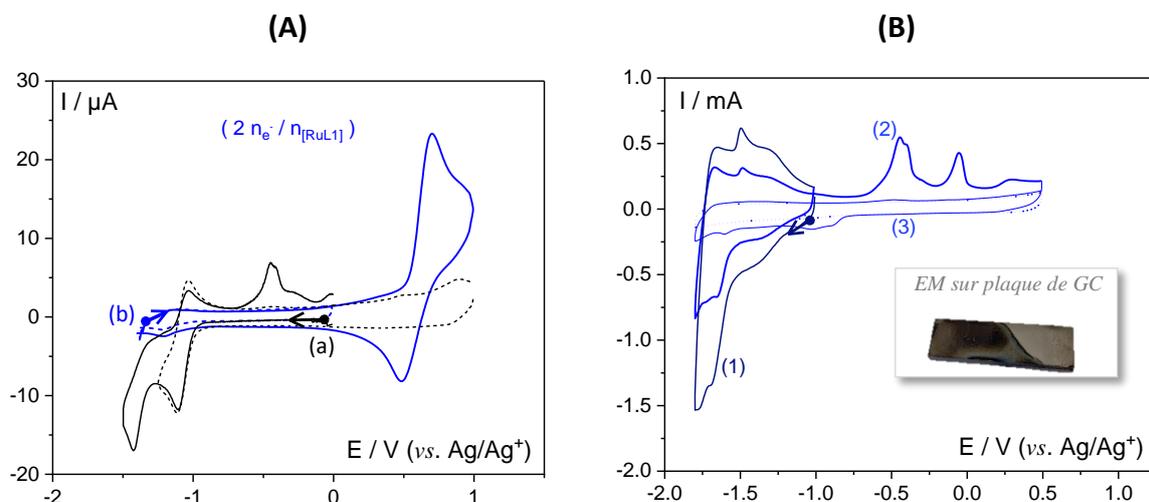


Figure 5 : Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, sous Ar ; (A) 0.5 mM de (a) RuL1 et (b) $\text{RuL1}^{\bullet-}$ (après $E_{app} = -1.40 \text{ V}$) sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; (B) courbes de VC de la plaque de GC (cf. encadré : photo) utilisée pour l'électrolyse exhaustive à $2 e^-$ à $E_{app} = -1.40 \text{ V}$ transférée dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ exempte de RuL1 ; (1), (2) et (3) : cycles successifs à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

En électrolysant la solution de RuL1 au potentiel du premier système redox réversible ($E_{app} = -1.20 \text{ V}$), on observe la formation d'un précipité. À l'heure actuelle, on suppose que soit l'espèce $\text{RuL1}^{\bullet-}$ soit/et le dimère, qui pourrait se former à partir de $[\text{Ru}^{\text{I}}(\text{L1})(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ suite à un transfert d'électron $\text{L1}^{\bullet-} \rightarrow \text{Ru(II)}$, précipitent à l'interface de l'électrode. En effet, nous avons quantifié par VC la concentration des Cl^- libérés, et elle est inférieure à la stœchiométrie : 1 Cl^- pour 1 Ru(II) . Nous n'avons pas finalisé cette étude, des expériences complémentaires sont nécessaires pour avoir une meilleure compréhension du système.

Afin de tester l'activité catalytique du film $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{CO})_2]_n$ pour l'ERCO₂, plusieurs EM ont été préparées par microélectrolyse à potentiel imposé dans une solution de 0.5 mM de RuL1 dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (EM₁ à EM₅ sur GC 3 mm ; $E_{app} = -1.47 \text{ V}$; $Q_{exp} \approx 5 \text{ mC}$) sous Ar puis, l'électrolyte a été saturé au CO₂. La Figure 6 présente les courbes de VC des EM avec un ajout progressif d'eau. Tout d'abord, la courbe noire montre que EM₁ sous CO₂ à une courbe de VC identique à celle sous Ar entre -0.8 V à -1.47 V (Figure 4.B). L'extension du balayage jusqu'à -1.80 V montre l'apparition d'un courant catalytique, comparée au film Figure 5.B sous Ar, ce qui montre que $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{CO})]_n$ a une activité catalytique vis-à-vis de l'ERCO₂, qui est améliorée avec la présence de protons (EM₅). Cette activité devra être vérifiée lors d'une CPE, et comparée à celle de l'EM électrogénérée à partir de RuL7 qui montre, en

milieux purement aqueux, une activité catalytique sélective pour l'ERCO₂ en HCOOH avec un Rf de 80 %.^[3]

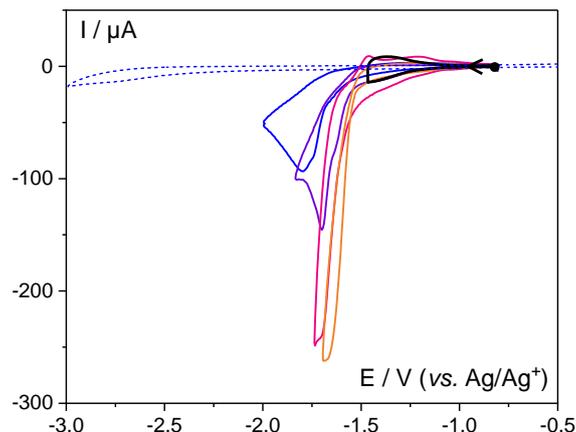


Figure 6 : Courbes de VC sous CO₂ dans CH₃CN + 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ des EM préparées à partir d'une solution de 0.5 mM de **RuL1** ($E_{app} = -1.47$ V ; $Q = 4.7$ mC) sur GC (3 mm) à $v = 50$ mV s⁻¹ ; **EM**₁ et **EM**₂ sous CO₂ ; **EM**₃, **EM**₄ et **EM**₅ après addition de 1, 2 et 100 μL d'eau dans 10 mL, respectivement. En pointillé bleue : réduction directe du CO₂ sur GC.

Pour conclure cette première étude concernant les propriétés électrochimiques de **RuL1**, nous avons montré que la position de la substitution de la bpy par l'EWG n'a pas d'influence significative sur la réduction bi-électronique de **RuL1** car, comme pour **RuL7**, elle induit la formation d'un film de polymère organométallique qui présente les caractéristiques d'une espèce catalytique de l'ERCO₂. Malgré tout, il paraît intéressant qu'à l'avenir on se penche sur l'aspect mécanistique de la réaction d'électropolymérisation par réduction de **RuL1**, car il semble que l'intermédiaire de cette réaction soit de nature différente que le dimère de Ru(I) mis en évidence lors de la réduction de **Ru-bpy**.^[26] Visiblement, même si la substitution en 5,5' de la bpy n'empêche pas la formation du polymère par réduction de **RuL1**, elle a une forte influence sur le potentiel de réduction des polymères par rapport à **RuL7** et probablement sur les potentiels de la catalyse de l'ERCO₂. Des calculs théoriques d'orbitales moléculaires pour ce complexe **RuL1**, et ses états redox, pourraient appuyer la compréhension du mécanisme.

Concernant l'effet de l'influence de la position du substituant, Ishida et al.^[27] ont étudié dans le contexte de la photo réduction de CO₂ le catalyseur [Ru(bpyMe)(CO)₂(Cl)₂] avec les méthyles en position 4,4', 5,5' et 6,6'. Les courbes de VC présentées dans l'étude sont similaires pour les 3 complexes et indiquent une vague irréversible autour de -1.66 et -1.63 V.

Pour l'étape suivante, l'influence de groupes acide en positions 5,5' de la bpy a été étudiée avec **RuL1-ac**.

III.2. Propriétés électrochimiques de RuL1-ac

La Figure 7 montre que le comportement électrochimique de **RuL1-ac** est quasiment identique à celui de **RuL1** (Figure 3). Dans la région anodique, **RuL1-ac** présente un système réversible à $E_6^0 = + 1.50$ V ($\Delta E_p = 80$ mV) pour Ru^{III/II}. Il est peu différent du potentiel du système redox équivalent de **RuL1** ($E_1^0 = + 1.52$ V) en accord avec le caractère EWG moins marqué de la fonction acide par rapport à la fonction ester et en adéquation avec oxydation centrée sur le centre métallique du complexe.

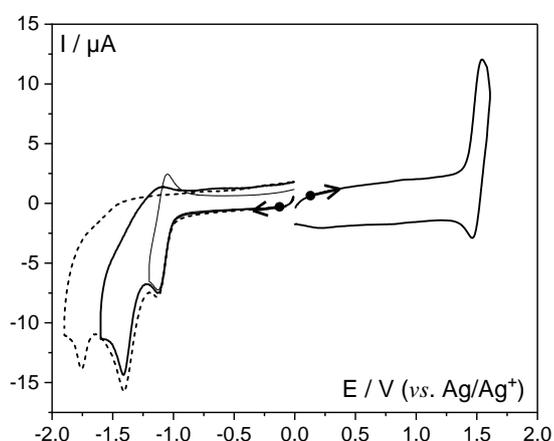


Figure 7 : Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6 + 0.5 \text{ mM}$ de **RuL1-ac** sur GC (3 mm) à $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sous Ar.

Dans la région des potentiels négatifs, le premier système mono-électronique réversible est à $E_7^0 = - 1.09$ V ($\Delta E_p = 70$ mV), le second irréversible à $E_{pc} = -1.41$ V et le troisième à $E_{pc} = -1.75$ V. Mise à part l'intensité des deux derniers pics de réduction, et les faibles déplacements des potentiels (10, 33 et 80 mV), l'allure de la courbe de VC en réduction de **RuL1-ac** est la même que celle de **RuL1**. Ceci montre que l'impact des fonctions acides dans **RuL1-ac** et des fonctions ester dans **RuL1** est quasi identique sur les propriétés redox des complexes de Ru, quand elles substituent la bpy en positions 5,5'.

De façon identique à **RuL1**, **RuL1-ac** peut conduire à la croissance d'un film par réduction (Figure 8.A). Quant à la Figure 8.B, elle représente les courbes de VC de l'EM après l'avoir été transférée dans un électrolyte exempt de complexe.

Le film est caractérisé par une vague réversible à $E_8^0 = -1.47$ V pour le système **L1-ac**^{0/+} dans le film formé. La 2nd réduction n'est pas présentée sur cette Figure 8, mais elle

a lieu à $E_{pc} = -1.60$ V et un pic, que nous avons attribué à l'oxydation/désorption ($E_{pc} = +1.49$ V) intense à un potentiel particulièrement élevé qui pourrait être une conséquence de la stabilité de ce film.

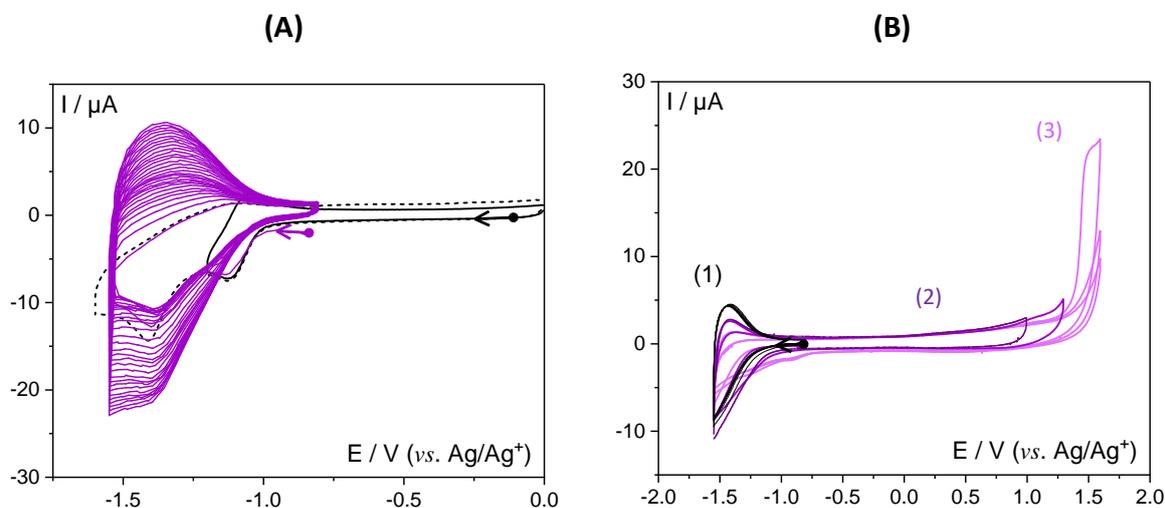


Figure 8 : Courbes de VC dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ sous Ar ; (A) 0.5 mM de **RuL1-ac** (20 cycles entre -0.8 et -1.55 V) sur GC (3 mm) à 100 mV s^{-1} ; (B) EM préparée en (A) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ sans complexe à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; (1), (2) et (3) cycles successifs

Nous avons tenté de réaliser des électrolyses exhaustives (sans agitation) à un potentiel après la première et la deuxième réduction, mais la faible solubilité de **RuL1-ac** ne nous a pas permis d'interpréter les résultats. Néanmoins, tout comme pour **RuL1**, nous avons observé lors des électrolyses, un précipité adsorbé à la surface de plaque de GC.

Nous avons malheureusement passé peu de temps sur l'étude de ces films générés à partir de **RuL1-ac**. Nous avons malgré tout réalisé, en considérant l'électrogénération in-situ du polymère, une première électrolyse sous CO_2 dans un milieu hydroorganique à potentiel imposé ($E_{app} = -1.70$ V). Elle permet d'obtenir un mélange CO et HCOO^- avec un Rf de 45 et 22 %, respectivement. Cette étude doit être complétée par VC et CPE sur des films issus de **RuL1-ac** dans des milieux purement aqueux sous Ar et en présence de CO_2 .

Une électrolyse réalisée dans les mêmes conditions, mais dans $\text{DMF} + 0.1 \text{ M } n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ conduit après consommation de 2 électrons à une courbe de VC similaire à celle de la Figure 5.A. Cependant aucun précipité n'est déposé sur le GC, ceci étant peut être du à la solubilité de(s) espèce(s) obtenue(s). Par ailleurs, un spectre IR et un spectre d'absorption UV-Vis de la solution électrolytique durant l'électrolyse permettent de caractériser une espèce mono-

réduite

[Ru(**L1-ac**⁻)(CO)₂Cl₂]. Dans l'état de nos investigations, il est difficile d'en dire plus et de conclure quant à la présence de cette espèce dans le milieu électrolytique, des expériences complémentaires sont nécessaires.

IV. Conclusion

Pour la synthèse des complexes de ruthénium bpy bis carbonyle bis chloro, nous avons utilisé deux protocoles de synthèse en utilisant comme précurseur [Ru^{II}(CO)₂Cl₃]₂ ou le polymère [Ru^{II}(CO)₂Cl₂]_n à préparer à partir de RuCl₃.xH₂O.

Via le dimère, le complexe **RuL1** a été obtenu non pur et en faible quantité, et pour **RuL1-ac**, une réaction sous MW a été nécessaire. Les deux formes isomères *cis*(Cl) et *trans*(Cl) de **RuL1-ac** ont été produits. Cette synthèse sous micro-onde est prometteuse, elle nécessite d'être explorée davantage. Cependant, le point le plus marquant est qu'en utilisant l'irradiation MW, il est possible de faire réagir des composés avec de faibles solubilités.

Nous avons obtenu de meilleurs résultats via le polymère pour synthétiser **RuL1** et **RuL1-ac**. Sachant que 50 % du ligand n'a pas réagi lors de la synthèse de **RuL1-ac**, il est certainement possible d'améliorer ces synthèses en changeant les paramètres tels que la concentration des réactifs, les solvants, la température... Nous avons montré avec succès que cette méthode MW est efficace, et pourrait être utilisée pour complexer par exemple **L5** (5,5'bpy(Ph(COOMe)₂) et **L5-ac** (5,5'bpy(Ph(COOH)₂) au Ru-carbonyle puisque dans des conditions « classiques », la synthèse n'a pas fonctionné avec le précurseur [Ru^{II}(CO)₂Cl₂]_n.

A notre connaissance, nous sommes les premiers à montrer l'influence de la position de substitution du ligand bpy par des groupes EWG sur les propriétés redox des complexes correspondants. Nos résultats sont à comparer à ceux obtenus avec des complexes dans lesquels la bpy est substituée en positions 4,4' (**RuL7**). La réduction exhaustive bi-électronique de **RuL1** et **RuL1-ac** abouti à une réaction de polymérisation et la formation d'un film adhérent à la surface de l'électrode, dont la nature est probablement [Ru⁰(L)(CO)₂]_n et dont les propriétés électrochimiques sont quasi identiques à celle de **RuL7**. Les propriétés électrochimiques du film issu de **RuL1-ac** semblent différentes de celles du film issu de **RuL1**.

Nos premières investigations sur ces 2 complexes nous questionnent quant à la nature exacte du polymère, à ses propriétés vis-à-vis de l'ERCO₂, du mécanisme de sa formation, etc... D'autant que ce type de polymères organométalliques de Ru a un intérêt réel pour notre objectif, qui est de réaliser des matériaux hybrides en immobilisant ces complexes de Ru dans des LOH. En effet, dans le cas bien connu de [Ru⁰(L7)(CO)₂]_n, le potentiel d'activation du CO₂ est supérieur à -1.0 V vs. Ag/AgCl (cf. Chapitre I) pour l'ERCO₂ sélective.^[3] L'étude détaillée des propriétés catalytiques des films organométalliques issus de **RuL1-ac** permettra de conclure de l'intérêt d'insérer **RuL1-ac** dans les LOH (réduction des matériaux à -1.10 V pour un LOH de Zn ou de Zn/ Cr et -1.30 V pour Mg/Al).

V. Bibliographie

- [1] M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2961–2967.
- [2] M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 189–191.
- [3] S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, D. Zsoldos, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 253–260.
- [4] S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, D. Zsoldos, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5384–5389.
- [5] M. N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5973–5979.
- [6] A. Deronzier, J.-C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 339–371.
- [7] K. Sekizawa, S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1405–1416.
- [8] E. Eskelinen, S. Luukkanen, M. Haukka, M. Ahlgrén, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2745–2752.
- [9] R. Kuriki, O. Ishitani, K. Maeda, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6011–6018.
- [10] M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *350*, 43–55.
- [11] S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 207–227.
- [12] T.-J. J. Kinnunen, M. Haukka, M. Nousiainen, A. Patrikka, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2649–2654.
- [13] T.-J. J. Kinnunen, M. Haukka, E. Pesonen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 31–38.
- [14] T.-J. J. Kinnunen, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 8–15.
- [15] S. Chardon-Noblat, P. Da Costa, A. Deronzier, M. Haukka, T. A. Pakkanen, R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *490*, 62–69.
- [16] M. A. Moreno, M. Haukka, M. Kallinen, T. A. Pakkanen, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, *20*, 51–69.
- [17] P. A. Anderson, G. B. Deacon, K. H. Haarmann, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. A. Reitsma, B. W. Skelton, G. F. Strouse, N. C. Thomas, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6145–6157.
- [18] S. Ghosh, G. Amariei, M. E. G. Mosquera, R. Rosal, *J. Hazard. Mater.* **2021**, *402*, 1–12.
- [19] L. Wang, L. Wang, S. Yuan, L. Song, H. Ren, Y. Xu, M. He, Y. Zhang, H. Wang, Y. Huang, T. Wei, J. Zhang, Y. Himeda, Z. Fan, *Appl. Catal. B: Environ.* **2023**, *322*, 122097.
- [20] B. De Klerk-Engles, H. W. Fruhauf, K. Vrieze, H. Kooijman, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5528–5535.
- [21] J. Halpern, B. R. James, A. L. W. Kemp, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5142–5147.

- [22] J. Halpern, A. L. W. Kemp, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5147–5150.
- [23] Y. Kuramochi, K. Fukaya, M. Yoshida, H. Ishida, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10049–10060.
- [24] B. J. Coe, S. Sánchez, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5210–5222.
- [25] D. Sun, Y. Gao, J. Fu, X. Zeng, Z. Chen, Z. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2645–2648.
- [26] S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, D. Zsoldos, R. Ziessel, M. Haukka, T. Pakkanen, T. Venäläinen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2581–2583.
- [27] Y. Kuramochi, J. Itabashi, M. Toyama, H. Ishida, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 314–322.

CHAPITRE V



Les matériaux hydroxydes lamellaires à base de cuivre, électrocatalyseurs pour l'ERCO₂ en acide formique.



I. Introduction

Comme évoqué dans le chapitre I, les électrocatalyseurs hétérogènes inorganiques ouvrent une voie prometteuse pour la catalyse de la RRCO_2 . Ils peuvent être classés en quatre catégories de matériaux d'électrodes : les oxydes métalliques et les chalcogénures métalliques, les matériaux à base de carbone et les métaux.^[1] En fonction de la nature des métaux, différentes sélectivités en produits de la RRCO_2 sont obtenues. Le premier groupe de métaux (Sn, Bi, Pd, In) montrent une tendance à favoriser la production d'AF comme produit principal. L'intermédiaire CO_2^* , électrogénéré à la surface de l'électrode, se désorbe facilement des surfaces de ces métaux et est protoné. Une seconde réduction, via un mécanisme de type sphère externe, permet de former HCOO^- et/ou HCOOH .^[2] Le deuxième groupe (Au, Ag, Zn, Pd, Ga) permet de lier l'espèce mono-réduite et de la protoner pour générer $^*\text{COOH}$ (* = espèce adsorbée à la surface). Ensuite une seconde réduction permet de former $^*\text{CO}$ qui est immédiatement désorbé. Le troisième groupe (Fe, Pt, Ti, Ni) favorise l'HER plutôt que la RRCO_2 .^[1,3] Concernant le Cu, il se distingue en tant que seul catalyseur hétérogène métallique capable de conduire, suite à l'ERCO₂, à divers composés oxygénés et à des carburants hydrocarbonés parmi lesquels on trouve : l'éthylène (C_2H_4), l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) et le propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).^[4,5] Dans ce cas, le Cu est capable d'adsorber le $^*\text{CO}$ issu de la réduction du CO_2 à $2e^-$ et de le convertir par hydrogénation en $^*\text{COH}$ ou $^*\text{CHO}$, pour finalement produire des hydrocarbures et des alcools.^[1] Cependant, des mélanges de ces espèces à haute valeur ajoutée sont obtenus, et la sélectivité de l'ERCO₂ reste faible. À partir de là, plusieurs stratégies ont été mises en place en faisant varier les propriétés extrinsèques ou intrinsèques du système catalytique. Par exemple, faire varier les propriétés intrinsèques peut être réalisé par une modification de la structure, de la taille des particules, de la rugosité et de la composition de la surface métallique. Pour les propriétés extrinsèques, les principaux facteurs sur lesquels on peut agir sont le pH de l'électrolyte, le potentiel de l'électrode et la nature de l'électrolyte. En faisant varier ces différents paramètres, l'activité et la sélectivité de la RRCO_2 sont différentes.^[4]

Dans les chapitres II et III nous avons présenté des matériaux LOH et en particulier des matériaux inorganiques que nous avons dédiés à l'immobilisation de complexes de coordination. La conclusion de ce travail a souligné que ces matériaux hôtes devaient avoir

une faible activité catalytique vis-à-vis de l'ERCO₂ et de l'HER, ainsi qu'une activité électrochimique à bas potentiels afin d'éviter la modification de la structure du matériau et le relargage du catalyseur moléculaire.

Pour le travail réalisé et décrit dans ce Chapitre V, l'objectif est différent. Nous avons étudié des matériaux LOH composés de cuivre pour l'ERCO₂. En effet, dans la littérature, plusieurs études ont été reportées sur des LDH utilisés comme catalyseurs hétérogènes pour l'ERCO₂,^[6-10] mais au moment où nous avons commencé ce projet, les LDH à base de cuivre n'avaient pas encore été décrits pour cette application. Depuis, quatre publications ont souligné la production de divers produits tels que C₂H₄, CH₄, CO, HCOOH et CH₃COOH.^[11-14]

Il me semble pertinent de préciser à ce stade que nous avons entrepris cette étude au tout début de ma thèse, car suite à un accident dans notre laboratoire le 1^{er} décembre 2020, nous n'avons pas pu commencer par la synthèse de complexes organométalliques substitués par des fonctions anioniques comme il avait été prévu dans mon plan de travail initial. Notre laboratoire de synthèse n'a plus été opérationnel pendant 12 mois, ce qui a eu pour conséquence de reporter les synthèses nécessaires aux études et résultats décrits dans les chapitres II et IV.

II. Les LOH à base de Cu

L'équipe de l'ICCF a préparé 4 types de matériaux LDH à base de cuivre : **Cu₂Al-LDH-CO₃**, **Cu₂Al-LDH-Ac** (Ac = acétate) **Cu₅Al-LDH-CO₃** et **CuMgAl-LDH-CO₃** et le groupe de l'IPCMS a synthétisé des LSH : **Cu-LSH-DS**, **Cu-LSH-Ac** et **Cu-LSH-DSO** (DS = dodécyle sulfate et DSo = dodécyle sulfonate). Les formules chimiques des matériaux, déduites des analyses, sont détaillées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Formules chimiques et abréviations des Cu-LDH et Cu-LSH.

| LDH | | LSH | |
|--|--|-------------------|--|
| Abréviations | Formules chimiques | Abréviations | Formules chimiques |
| Cu₂Al-LDH-CO₃ | Cu ₂ Al(OH) ₆ (CO ₃) _{0.5} , n H ₂ O | Cu-LSH-DS | Cu ₂ (OH) ₃ (CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃), y H ₂ O |
| CuMgAl-LDH-CO₃ | CuMgAl(OH) ₆ (CO ₃) _{0.5} , n H ₂ O | Cu-LSH-Ac | Cu ₂ (OH) ₃ (CH ₃ COO), y H ₂ O |
| Cu₂Al-LDH-Ac | Cu ₂ Al(OH) ₆ (CH ₃ COO), n H ₂ O | Cu-LSH-DSO | Cu ₂ (OH) ₃ (CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₃), y H ₂ O |
| Cu₅Al-LDH-CO₃ | Cu ₅ Al(OH) ₁₂ (CH ₃ COO), n H ₂ O | | |

Les études électrochimiques préliminaires par VC, réalisées à l'ICCF,^[15] ont montré que les quatre matériaux **Cu-LDH** sont électroactifs et présentent une activité catalytique en présence de CO₂. Le premier objectif de notre étude a été de mettre au point un protocole de dépôts des matériaux **Cu-LOH** sur des supports en papier de carbone (CP) pour préparer des EM. Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des électrocatalyses à potentiels imposés avec ces EM, pour identifier et quantifier les produits formés en fonction des différents matériaux, dans des conditions similaires. Ensuite, nous avons travaillé sur l'optimisation des conditions d'électrocatalyse en faisant varier certains paramètres. Sauf indication contraire, dans ce chapitre, les *E* sont donnés vs. Ag/AgCl.

II.1. Matériaux à base de Cu-LDH pour l'ERCO₂

Nous avons commencé notre étude par l'analyse des électrodes **Cu-LDH@CP** préparées à l'ICCF à partir de suspensions (4 mg/mL) de matériaux dans l'eau en présence de 10 µL de Nafion® (500 µg de matériaux déposés sur une seule face du CP prétraité à l'acide, 2 cm²). À noter que lorsqu'il y a présence de Nafion® dans le dépôt, les EM sont indiquées avec le sigle (Nf). Les EM ainsi préparées ont été testées pour la catalyse de l'ERCO₂ ($E_{app} = -1.40$ V) dans H₂O + 0.45 M KHCO₃. Le matériau le plus sélectif pour la réduction du CO₂ en AF est **Cu₂Al-LDH-CO₃^{Nf}** avec un R_f de 34 %. La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) est utilisée pour analyser l'électrolyte des CPE et doser l'AF dont la sélectivité de sa production avec les matériaux est classée de la sorte :

Cu₂Al-LDH-CO₃@CP^{Nf} (R_f_{AF} = 34 %) \approx **CuMgAl-LDH-CO₃@CP^{Nf}** (R_f_{AF} = 29 %) > **Cu₅Al-LDH-CO₃@CP^{Nf}** (R_f_{AF} 20 %) > **Cu₂Al-LDH-Ac@CP^{Nf}** (R_f_{AF} = 8 %).

Grâce à l'analyse des gaz de la cellule d'électrolyse (cellule étanche) par CPG-MS, nous avons pu confirmer qu'aucun autre gaz n'avait été formé, excepté le CO, et que le R_f_{CO} pour ces quatre échantillons n'excédait pas 10 %. Le dihydrogène est le troisième produit détecté (par CPG, mais non quantitatif), issu de la réduction de l'eau. Ces tests préliminaires nous ont montré que l'anion incorporé dans le **Cu-LDH** jouait un rôle important sur le R_f en AF. En effet, lorsque l'acétate est utilisé comme contre anion, l'HER est favorisée par rapport à la RRCO₂. Ces expériences nous ont conduits à sélectionner le matériau **Cu₂Al-LDH-CO₃** pour des études plus complètes.

La deuxième étape de ce travail a été de mettre au point une technique de dépôt, la plus reproductible possible, afin de l'utiliser pour la préparation des EM. Finalement les EM **Cu₂Al-LDH-CO₃@CP^{Nf}** ont été préparées en suivant un protocole pour obtenir 500 µg/cm² sur le support CP (125 µL d'une suspension aqueuse de **Cu₂Al-LDH-CO₃** 4 mg/mL + 10 µL de Nafion[®], sont déposés sur chaque face de 1 cm² du CP ; surface apparente du dépôt de matériau $S_{app} = 2 \text{ cm}^2$). Par rapport au précédent protocole, nous avons supprimé l'étape du prétraitement du CP par HNO₃, car nous avons montré que le traitement à l'acide favorisait l'HER lors d'une CPE dans un milieu électrolytique sous argon, comparé à une électrode CP non traitée et rincée (cf. Chapitre VI).

Comme notre objectif était de produire sélectivement de l'AF, un produit soluble dans l'électrolyte, les expériences ont été réalisées, dans un premier temps, sous flux continu de CO₂ (SFCO₂) car les CPE sont plus faciles à mettre en œuvre pour les séries de mesures.

Avant de décrire les CPE, il est important de préciser que le CO₂ dissous en solution aqueuse réagit avec H₂O pour donner de l'acide carbonique H₂CO₃ qui évolue vers HCO₃⁻ et CO₃²⁻ (Eq. 1-4).^[16] Les pK₁ et pK₂ des réactions de dissociation (Eq. 3-4) sont respectivement 6.35 et 10.33 (25 °C). De plus, une solution sous un flux constant de CO₂, est tamponnée à pH 7.6 quand l'électrolyte 0.5 M de KHCO₃ est utilisé. Un pH 4.0 peut être obtenu avec 0.5 M de KCl (Figure 1). Il est également nécessaire de préciser que l'espèce prédominante quand CO₂ est dissous dans KHCO₃, K₂CO₃ et KOH est HCO₃⁻, tandis que dans KCl, HCl et H₂O, les espèces prédominantes sont [CO₂]_{aq} + [H₂CO₃]_{aq}.^[16]

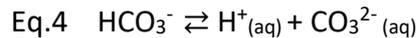
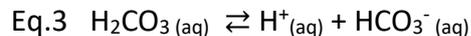
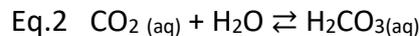
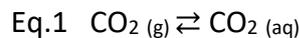
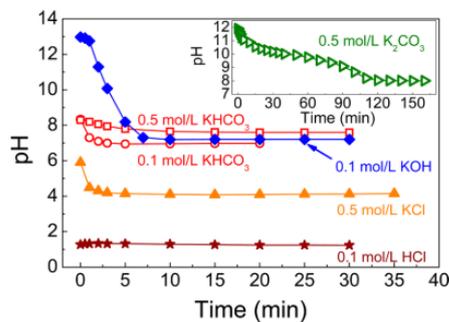


Figure 1 : pH en fonction du temps dans différentes solutions sous flux de CO₂ (50 mL.min⁻¹ à 23 °C).^[16]

L'étape suivante a été tout d'abord de réaliser une étude systématique de l'influence du milieu réactionnel, et donc du pH de la solution, sur la sélectivité de l'ERCO₂ pour la formation

d'AF avec $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-CO}_3\text{@CP}^{\text{Nf}}$. L'ensemble des résultats obtenus est présenté sous forme d'histogramme Figure 2.A. Il est clair, en regardant ce graphique, que l'électrolyte et sa concentration et/ou le pH associé (Figure 2.B) ont un effet sur la sélectivité de la RRCO_2 .

Finalement, dans 0.5 M KHCO_3 , nous avons montré que, quel que soit le potentiel appliqué (-1.40, -1.50 ou -1.60 V) les R_f en AF sont très proches et compris entre 27 % et 30 %. Cependant, dans 0.5 M KCl les résultats ont montré une variation du R_f en fonction du potentiel appliqué (- 1.30, - 1.40 et - 1.50 V), avec un meilleur rendement en AF obtenu à - 1.40 V ($R_f = 48 \%$).

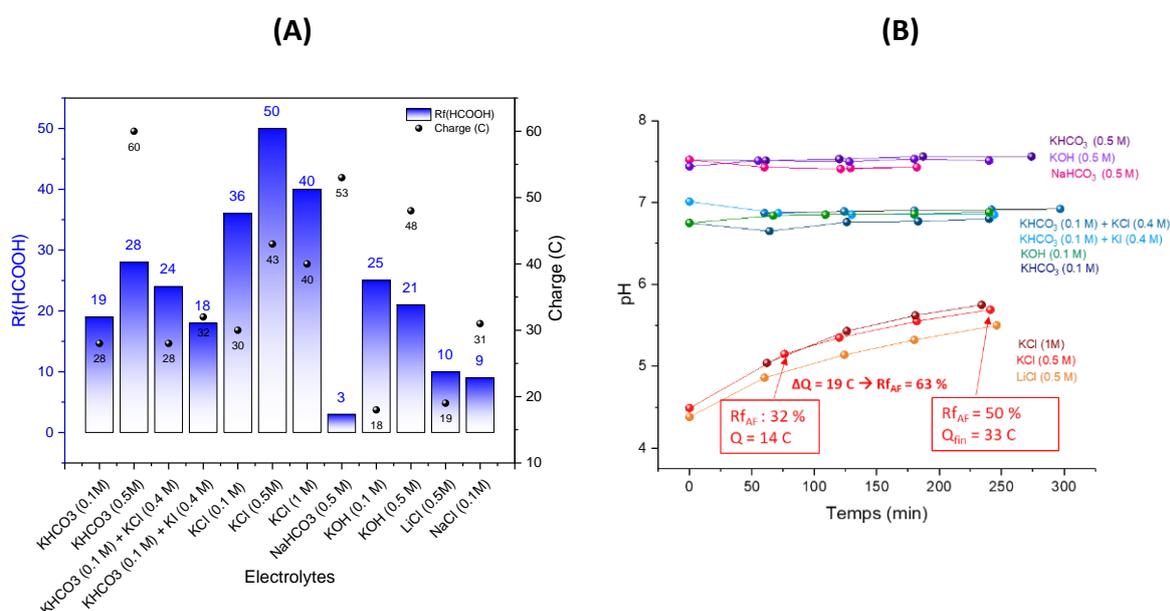


Figure 2 : ERCO_2 à $E_{app} = -1.40$ V avec $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-CO}_3\text{@CP}^{\text{Nf}}$ SFCO₂. (A) R_f en AF calculé avec la charge respective (points noirs) ; (B) pH mesurés en fonction du temps lors des électrocatalyses SFCO₂.

En conclusion de ces résultats nous voyons que : **(i)** quand KHCO_3 , KOH ou NaHCO_3 sont utilisés le pH est constant entre 7.0 et 7.5 selon la concentration de l'électrolyte ; **(ii)** en utilisant 0.5 M KCl, 0.1 M NaCl et 0.5 M LiCl les R_f sont de 50, 10 et 9 % on peut penser que le cation a une influence sur le R_f en AF et non le pH, puisque pour ces trois électrolytes, le pH augmente de façon similaire durant la CPE ; **(iii)** pour maintenir un pH constant de 7 dans KCl, un mélange 0.1 M KHCO_3 + 0.4 M KCl est utilisé comme milieu électrolytique. Dans ce cas, le $R_{f_{AF}}$ diminue à 24 %. Comme le cation est K^+ pour les sels, on pourrait penser que le pH a un effet sur la sélectivité, mais cette variation pourrait aussi venir des anions hydrogénocarbonates présents dans l'électrolyte ($R_{f_{AF}}$ avec 0.5 M $\text{KHCO}_3 = 28 \%$) ; **(iv)** les cations Na^+ , Li^+ sont défavorables comparés à K^+ .

Les conditions optimales trouvées pour ce matériau catalytique à base de Cu/Al sont : H₂O + 0.5 M KCl ; $E_{app} = -1.40$ V ($R_{f_{AF}} = 50$ % à $Q = 43$ C ; le pH varie de 4.5 à 5.5 pendant 4.16 h).

Dans ces conditions en cellule fermée hermétiquement (CFH), aucun autre gaz n'a été détecté (CPG-MS et TCD). Nous avons constaté que le $R_{f_{AF}}$ en cellule fermée dans H₂O + 0.5 M KCl est légèrement inférieur ($R_{f_{AF}} = 31$ %, $R_{f_{CO}} = 6$ % ; $R_{f_{H_2}} = 54$ % = $R_{f_{totale}} = 91$ %) à celui obtenu lors d'une électrolyse SFCO₂, toutes deux réalisées dans les mêmes conditions et plusieurs fois. On pourrait supposer que la dynamique dans l'environnement de la cathode, sous flux de CO₂ et sous agitation au cours de l'électrolyse, n'est pas la même (diffusion des espèces, transfert d'électrons, présence de bulles de gaz ...) que celle sous agitation sans barbotage de CO₂. Ce phénomène est bien connu dans le cas de l'HER,^[17] mais à ce stade de notre étude, nous ne pouvons pas donner d'explication rationnelle à cette observation. Nous ne pouvons pas non plus négliger la réaction de réduction de l'oxygène qui pourrait être présent dans le catholyte, suite à de la diffusion d'O₂ à travers le fritté de l'électrode auxiliaire où a lieu l'OER. Ceci aurait pour conséquence une diminution du $R_{f_{AF}}$ puisqu'une partie du courant serait dédiée à une réduction autre que l'ERCO₂.

II.2. Matériaux à base de Cu-LSH pour l'ERCO₂

Comme pour les **Cu-LDH**, la première étape a été de sélectionner le matériau le plus sélectif pour la conversion du CO₂ en AF.

Pour préparer la suspension de LSH, le toluène a dû être utilisé (4 mg/mL, sans présence de Nafion®), car dans l'eau le matériau ne se disperse pas comme les LDH. Les électrocatalyses réalisées dans H₂O + 0.45 M KHCO₃ à -1.40 V montrent que **Cu-LSH-DS@CP** ($R_{f_{AF}} = 22$ % / $R_{f_{CO}} = 1$ %) est plus sélectif que **Cu-LSH-DSo@CP** ($R_{f_{AF}} = 15$ % / $R_{f_{CO}} = 3$ %) et que **Cu-LSH-Ac@CP** ($R_{f_{AF}} = 9$ % / $R_{f_{CO}} = 5$ %) vis-à-vis de la réduction du CO₂ en AF. Dans ce cas aussi, la présence d'acétate dans le matériau a un effet négatif sur la RRCO₂ en AF. Au vu de ces premiers tests, **Cu-LSH-DS@CP** a été sélectionné pour une étude plus approfondie. Premièrement, dans le même électrolyte (H₂O + 0.45 M KHCO₃), mais à différents potentiels (-1.50 V, -1.40 V et -1.30 V), le R_f en AF est respectivement de 23, 22 et 18 % ($R_{f_{CO}}$ ne dépasse pas 4 %).

Étant donné que pour les LDH les meilleures conditions de catalyse étaient obtenues dans H₂O + 0.5 M KCl, nous avons poursuivi notre étude avec les mêmes conditions pour les LSH. Les électrocatalyses ont été réalisées sous flux continu de CO₂ et la suspension pour préparer les EM a été réalisée dans le toluène avec et sans Nafion® (Nf). A -1.40 V Les R_f en AF sont respectivement 40 et 35 %, ce qui est supérieur au rendement obtenu dans KHCO₃. Lorsque la CPE est réalisée à -1.50 V, le R_fAF diminue à 22 % (Tableau 2).

Tableau 2 : Electrolyses avec Cu-LSH-DS@CP, SFCO₂, H₂O + 0.5 M KCl.

| | | Potentiel (V) | Charge (Q) | Durée (h) | Densité de courant (mA/cm ²) | R _f AF (%) |
|---|----------------------------|------------------|---------------|--------------|--|--------------------------|
| A | Cu-LSH-DS@CP | -1.40 | 75 | 6.2 | 1.75 | 35 |
| B | Cu-LSH-DS@CP ^{Nf} | -1.40 | 81 | 5.5 | 2.25 | 40 |
| C | Cu-LSH-DS@CP | -1.50 | 143 | 2.4 | 3.50 | 27 |

Les matériaux LSH sont stables sur une gamme de pH entre 7 et 9, alors que le pH de l'électrolyte H₂O + 0.5 M KCl en présence de CO₂ est de 4.0 avant de commencer l'électrocatalyse. Ces conditions sont, certes défavorables aux LSH, mais semblent, au final, être bénéfiques à la catalyse de la réduction du CO₂.

Sur la Figure 3.a on observe les plaquettes du matériau **Cu-LSH-DS@CP** (Tableau 2.A) déposé sur les fibres de carbone avant l'électrocatalyse. En présence de CO₂ et après avoir appliqué un potentiel de - 0.50 V, c'est-à-dire après la réduction du Cu²⁺ en Cu⁰ (voir Figure 4.C ci-dessous), il y a une totale restructuration du matériau de façon homogène tout autour des fibres (Figure 3.b). Lorsqu'on compare ce dernier cliché avec les images des EM après électrocatalyses réalisées à -1.40 et -1.50 V, on remarque que le matériau est nanostructuré différemment. Après CPE à -1.40 V le matériau est moins homogène et forme de petites boules en « choux-fleurs » tandis qu'après CPE à -1.50 V, de petits prismes sont sur les fibres. Au vu des caractérisations MEB associées aux analyses des éléments, on suppose que lors de la CPE il y a réduction de l'hydroxydes de cuivre (Cu^{2+/+}) de la structure LSH, qui entraîne la destruction du matériau lamellaire et conduit à la solubilisation d'une forme de Cu puis à la précipitation de Cu⁰ ou/et d'oxyde de cuivre sur l'électrode de carbone. Il est connu dans la littérature que la forme des nanoparticules pouvait influencer la sélectivité des produits de réduction du CO₂.^[4]

Cu-LSH-DS@CP

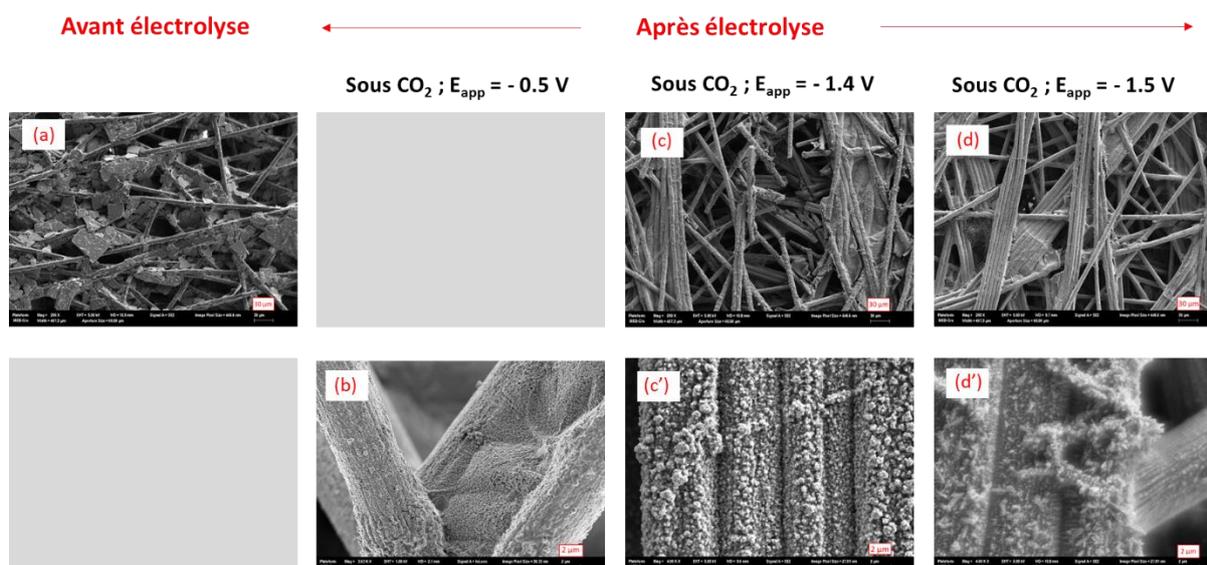


Figure 3 : Images SEM de Cu-LSH-DS@CP (a) avant électrolyse et, après électrolyse sous de CO₂ à -0.50 V (b), -1.40 V (c/c' ; Tableau 2.A) et -1.50 V (d/d' ; Tableau 2. B).

En parallèle, nos collègues de l'IPCMS ont substitué une partie des atomes de cuivre (Cu²⁺) des feuillettes hydroxylés du matériau **Cu-LSH-DS**, par des atomes de zinc (Zn²⁺), dans l'idée d'apporter une stabilité au matériau au cours de l'électrolyse. Les différents ratios Cu:Zn sont : 1:20 , 1:10 et 1:5, à savoir que la structure, confirmée par PXRD, reste dans les 3 cas celle d'un LSH. Lors des électrocatalyses de la réduction du CO₂, à -1.40 V et à -1.50 V dans H₂O + 0.5 M KCl (4mg/mL sans Nafion® ; 500 µg cm⁻² sur CP) avec ces matériaux bimétalliques Cu/Zn il n'y a pas d'évolution du courant catalytique au cours du temps comme on l'avait observé avec **Cu-LSH-DS**. Cependant, la présence de zinc dans le matériau d'électrode favorise la réduction des protons, et les R_f en AF diminuent et varient entre 3 et 20 %. Le LSH Cu:Zn 1:5 a donné le meilleur rendement en AF, donc c'est celui qui contient le moins de Zn.

Il a été rapporté, dans la littérature que des matériaux de Zn nanostructurés, mais non LOH, étaient actifs pour la conversion électrochimique du CO₂ en CO. Les résultats montrent un R_f et un courant catalytique plus favorables dans 0.1 M KCl à -1.65 V (R_f = 86 %) que dans 0.5 M KHCO₃ à -1.55 V (R_f = 49 %).^[18] Ces résultats appuient également le fait que l'électrolyte KCl joue un rôle important dans la sélectivité des produits de la RRCO₂. Concernant les LDH, il a été décrit très récemment dans la littérature qu'un matériau LDH à base de Zn/Al est un catalyseur pour l'ERCO₂ en CO plus stable qu'un matériaux à base de ZnO.^[19] Ils ont également développé une série de LDH (Zn/Al, Ni/Al et Ni/Fe) synthétisée par coprécipitation pour utiliser

ces matériaux dans des GDE pour l'électrolyse du CO₂ en phase gazeuse afin d'améliorer l'efficacité de la catalyse. Seul le matériau ZnAl-LDH permet de produire du CO.^[20] Il est mentionné que le R_{fCO} augmente de 14 % (-1.25 V ; - 0.8 V vs. RHE) à 66 % (-1.65 V ; -1.2 V vs. RHE) dans 0.1 M KCl et évoluent de 27 (-1.41 V ; - 0.8 V vs. RHE) à 65 % (-1.81 V ; - 1.2 V vs. RHE) dans un électrolyte 0.1 M KHCO₃.

Bien que ce ne soit pas le même type de matériau, nous avons réalisé des électrocatalyses avec **Zn-LSH-DS@CP^{Nf}**. Dans notre cas, à -1.40 V ou à -1.50 V dans 0.5 M KHCO₃ ou dans 0.5 M KCl, le R_f n'excède pas 10 % en CO. Les différences de R_f entre nos résultats et ceux de la littérature peuvent s'expliquer en partie par : d'une part la différence de matériaux utilisés (ZnAl-LDH vs. Zn-LSH), et d'autre part, la différence du potentiel appliqué. Au vu des résultats de CPE obtenus par Nakazato et al.,^[20] il semblerait que le zinc soit actif pour la RRCO₂ à partir à ($E_{app} < -1.2$ V vs. RHE).

II.3. Comparaison des performances de Cu₂Al-LDH-DS / Cu-LSH-DS pour l'ECO₂R en milieu aqueux

Comme nous l'avons vu précédemment, que ce soit les EM **Cu₂Al-LDH-CO₃@CP^{Nf}** ou **Cu-LSH-DS@CP^{Nf}**, elles sont sélectives pour la conversion du CO₂ en AF à -1.40 V dans un électrolyte aqueux en présence de 0.5 M KCl (R_{fAF} = 50 et 40 %). Le contre anion intercalé n'étant pas le même dans ces deux matériaux, **Cu₂Al-LDH-DS** et **Cu-LSH-DS**, avec le DS comme contre-anion, ont été synthétisés par coprécipitation. Nous avons ensuite comparé les activités catalytiques de ces deux LSH et LDH.

Avec ces deux matériaux nous avons préparé des EM et nous avons étudié l'évolution de leurs propriétés électrochimiques tous les 10 C au cours de l'électrocatalyse à - 1.40 V jusqu'à 40 C sous flux continu de CO₂. Les courbes de VC du LSH et du LDH sont représentées Figure 4.A et B. Tout d'abord, on remarque que pour les deux matériaux, il y a une différence d'intensité (x 4) entre les courbes de VC sous Ar et sous CO₂ (Figure 4.A et B), ce qui souligne que les matériaux sont plus électroactifs en présence du CO₂. Pour **Cu-LSH-DS@CP^{Nf}** sous CO₂, la courbe de VC montre deux systèmes consécutifs bien distincts à $E_1^0 = + 0.19$ V ($\Delta E = 90$ mV) et à $E_2^0 = - 0.27$ V ($\Delta E = 430$ mV), attribués aux deux réductions mono-électroniques successives du Cu^{2+ / + / 0} (Figure 4.A, courbe bleue).

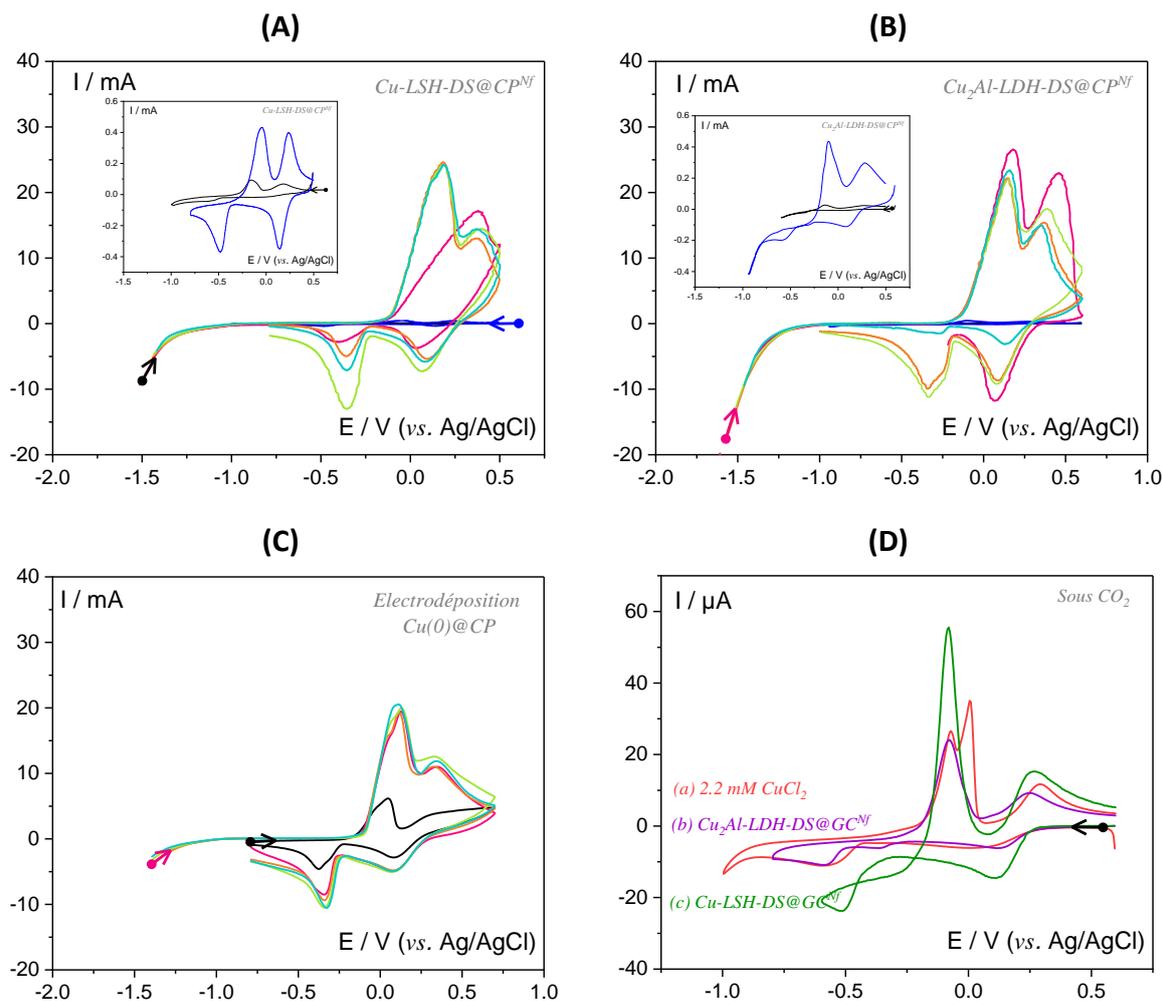


Figure 4 : Courbes de VC dans $\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M KCl}$ des EM@CP ($S_{\text{app}} = 2 \text{ cm}^2$) à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; sous Ar en noir et sous CO_2 . Après électrolyse ($E_{\text{app}} = -1.40 \text{ V}$) sous CO_2 après 10 (rose), 20 (vert), 30 bleu et 40 C (orange). (A) $\text{Cu-LSH-DS@CP}^{\text{Nf}}$ (B) $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-DS@CP}^{\text{Nf}}$ et (C) EM de $\text{Cu}(0)$ obtenue par électrodépôt à partir d'une solution 3.48 mM de CuCl_2 ; (D) sous CO_2 2.2 mM CuCl_2 , sur GC (3 mm); EM (b) $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-DS@GC}^{\text{Nf}}$ et (c) $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-DS@GC}^{\text{Nf}}$, sur GC (3 mm) à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, sous CO_2 .

Donc au potentiel de catalyse (-1.40 V) le cuivre est sous sa forme $\text{Cu}(0)$, certainement associé avec des oxydes CuO_x . La courbe de VC de $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-DS@CP}^{\text{Nf}}$ sous CO_2 est un peu différente, elle montre un premier système à $E_{1'}^0 = +0.18 \text{ V}$ ($\Delta E = 200 \text{ mV}$) avec une différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} plus importante que celle du LSH (Figure 4.B). De plus, le deuxième système à $E_{2'}^0 = -0.34 \text{ V}$ ($\Delta E = 480 \text{ mV}$) est dissymétrique ($I_{pc}/I_{pa} \approx 0.20$) et déplacé de 70 mV vers les potentiels plus négatifs par rapport à E_2^0 . Mise à part la 2nd réduction, les intensités des systèmes redox sont du même ordre de grandeur dans les deux matériaux (S_{app}

= 2 cm², mêmes concentrations surfaciques : 500 µg cm⁻²). Au vu de cette analyse par VC, il semble que la réduction Cu^{+1/0} soit plus lente dans le LDH que dans le LSH.

Après avoir passé 10 et 20 C, les courbes de VC des EM, **Cu-LSH-DS@CP^{Nf}** et **Cu₂Al-LDH-DS@CP^{Nf}**, évoluent, il y a une augmentation de l'intensité des courants pour les deux systèmes redox du cuivre, puis une stabilisation et plus d'évolution des signaux à partir de 30 C. Les deux systèmes redox sous CO₂ dans les matériaux sont finalement peu différents de ceux observés sous Ar, et ce malgré la variation du pH de 7.16 sous Ar, de 4.00 sous CO₂ et de 5.74 après CPE (40 C). Ils sont caractéristiques de l'oxydation de Cu^{2+/+/0}.

En parallèle des courbes de VC tous les 10 C, la quantité d'AF a été quantifiée et en moyenne il a été détecté 43 et 36 % d'AF pour le LSH et le LDH, respectivement (Tableau 3), des valeurs cohérentes avec ce que nous avons obtenu précédemment lors d'électrolyses de plus longues durées avec **Cu₂Al-LDH-CO₃@CP^{Nf}** et **Cu-LSH-DS@CP^{Nf}** (Figure 2.A et Tableau 2).

Étant donné que le matériau contient du cuivre (Cu²⁺) dans sa structure nous avons réalisé la courbe de VC d'une solution de CuCl₂ (Figure 4.D) et ensuite, à partir de cette solution, des électro-dépôts de Cu(0) sur CP (Q = 0.86 C, 2 cm², 4.4 µmol, soit 288 µg de Cu afin d'obtenir approximativement la même quantité de Cu par rapport au 500 µg/cm² de matériau LSH et LDH (28.5 % de Cu) déposés par face. On voit en comparant les courbes de VC que le Cu semble plus difficile à réduire dans le dépôt issu de CuCl₂ (**Cu(0)@CP**) que dans les LOH, et la quantité de Cu électroactif semble cohérente (intensité des signaux) et en accord avec les analyses pour la formule : Cu₂(OH)₃(CH₃(CH₂)₁₁OSO₃), y H₂O pour le LSH.

L'EM **Cu(0)@CP**, est également active pour la RRCO₂ en AF (Rf = 31 %) à -1.40 V. Lorsqu'on analyse les courbes de VC de **Cu(0)@CP** tous les 10 C lors de la CPE SFCO₂, l'allure des courbes est similaire à celle du LSH et du LDH (Figure 4.C). Les deux pics anodiques sont à + 0.11 et + 0.34 V, alors que pour les LOH ils sont à + 0.18 V et + 0.38 V, ce qui traduit certainement une structure légèrement différente du dépôt, à l'échelle microscopique (Cu(0) plus facile à oxyder dans **Cu(0)@CP**).

Dans le but de tester la stabilité des matériaux catalytiques, de détecter d'autres produits de réduction et d'analyser l'influence du potentiel, plusieurs électrocatalyses ont été réalisées avec les **LSH-DS** et **LDH-DS**. Quel que soit le LOH, le courant catalytique est stable pendant 23 h de catalyse à -1.4 V. Que ce soit à -1.40 V et -1.70 V dans une cellule d'électrolyse

hermétique, aucun autre produit gazeux de réduction du CO₂ n'a été détecté, en plus du CO, les deux autres produits sont H₂ (réduction des protons) et AF. Le Tableau 3 résume et permet de comparer les résultats de CPE.

Tableau 3 : Electrolyses avec les EM@CP ($S_{app} = 2 \text{ cm}^2$) à $E_{app} = -1.40 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ dans H₂O + 0.5 M KCl, SFCO₂, Q = 40 C.

| Electrode | Quantité déposée ($\mu\text{g cm}^{-2}$) | pH initial | pH final | Densité de courant (mA/cm^2) | Rf _{AF} (%) |
|--|--|------------|----------|---|----------------------|
| Cu-LSH-DS@CP ^{NF} | 500 | 4.0 | 5.7 | 1.2 | 43 |
| Cu ₂ Al-LDH-DS@CP ^{NF} | 500 | 4.2 | 5.8 | 2.2 | 38 |
| Cu(0)@CP | 144 | 3.9 | 5.8 | 0.9 | 29 |

Comme évoqué dans l'introduction, en parallèle de nos études, Altaf et al.^[11] ont décrit en 2020 pour la première fois l'utilisation des LDH à base de Cu pour préparer un matériau Cu₅Al-LDH-CO₃@CP^{NF} (avec un CP prétraité à l'acide) précurseur du matériau catalytique pour la RRCO₂. Dans cette étude, les EM sont préalablement électrolysées soit à très bas potentiel pendant 1 h (-4 V vs. Ag/AgCl) soit à potentiel modéré (-1 V vs. Ag/AgCl) pendant 4 h. Suite à la pré-électrolyse pendant 1 h à -4 V, vs. Ag/AgCl l'ERCO₂ de l'EM conduit à un Rf de 36 % en C₂H₄ (Rf_{CO} = 13 %, Rf_{H₂} = 33 %, Rf_{AF} ≈ 20 % et Rf_{CH₃CH₂OH} < 3 %) à -1.71 V vs. Ag/AgCl (-1.1 V vs. RHE) dans 0.1 M KHCO₃. Il faut noter que sans effectuer cette pré-électrolyse (ce qui est notre cas), C₂H₄ n'a pas été détecté.

Le même groupe de recherche a publié aussi en parallèle un deuxième papier où l'utilisation de Cu-CuOx issus de la réduction du LDH Cu₅Al-CO₃LDH/rGO (rGO = graphène oxydé) présente lors de la RRCO₂ une augmentation du Rf en C₂H₄ à 54 %, à -1.8 V vs. Ag/AgCl (-1.2 V vs. RHE) et une meilleure stabilité et des densités de courant atteignant de 11.6 mA cm⁻².^[12] Le système catalytique a été amélioré, notamment par la présence du rGO dans le matériau. Dans ce cas, la pré-électrolyse a été réalisée à -1.8 V Ag/AgCl pendant 2 h sous Ar. Dans ces deux études, les auteurs ont comparé les milieux contenant 0.1 M KCl et 0.1 M de KHCO₃ pour les électrocatalyses. Avec KCl, une diminution de la production de gaz (CO et C₂H₄) est observée, ce qui est cohérent avec notre étude, où nous avons plutôt constaté la formation d'AF. Ces résultats suggèrent que l'utilisation de KCl peut défavoriser l'adsorption

de l'espèce CO_2^* à la surface de l'électrode. Ces résultats ont été signalés très prometteurs par ce groupe. En 2023, un matériau dérivé constitué de NPs de Cu décoré par du Fe_3O_4 a été préparé par réduction de CuFe-LDH et testé pour la catalyse de l'ERCO₂.^[10] Il est rapporté que la structuration du LDH précurseur du nanocomposite Cu/ Fe_3O_4 permet d'avoir dans le matériau catalytique une bonne conductivité, via les oxydes de Fe, et une distribution homogène des centres métalliques (Cu^0 et Cu^+) favorisant un intermédiaire clé de la formation d'alcools ($^*\text{CHO}$). En effet, avec ce matériau d'électrode, CO_2 est réduit majoritairement en éthanol ($R_f = 51\%$ à -0.3 V vs RHE soit à $-0.91\text{ V vs. Ag/AgCl}$). En 2021, Iwase et al.^[13] présentent également des travaux avec des LDH et décrivent que l'ERCO₂ avec CuAl-LDH est sélective vis-à-vis la production de CO ($R_f = 42\%$) et d'AF ($R_f = 22\%$). Aucun potentiel n'est précisé dans cette publication, il nous est donc impossible de comparer avec nos résultats. Finalement Serafini et al.^[14], en 2023, ont décrit la préparation du matériau associant $\text{Cu}_2\text{MgAl-LDH-NO}_3$ et $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$ par électro-dépôt. Ce dernier permet la production de CH_2COOH à $-1.01\text{ V vs. Ag/AgCl}$ (-0.4 V vs. RHE) dans 0.3 M KHCO_3 . Là encore, il n'est pas possible de comparer ces résultats aux nôtres, car aucun R_f n'est renseigné et des détails expérimentaux manquent pour que nous les calculions.

Ces quelques exemples ciblés, tirés de la littérature, montrent l'intérêt de ces matériaux hybrides inorganiques que sont les hydroxydes lamellaires, pour préparer des matériaux de type M/MOx nanostructurés mono ou multi métalliques, pour la catalyse de l'ERCO₂.

Durant le projet, nos collègues ont pu synthétiser le matériau développé par Serafini et al. ($\text{Cu}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al-LDH-CO}_3$) en utilisant la voie chimique de coprécipitation et non électrochimique d'électro-dépôt. Dans notre cas, après électrolyses (Tableau 4) avec $\text{Cu}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al-LDH-CO}_3@\text{CP}^{\text{Nf}}$ nous avons détecté uniquement de l'AF et du H_2 comme produits électrogénérés.

Malgré la reproductibilité de mes résultats (expériences reproduites au moins 2 fois), nous avons mis en évidence lors des expériences avec des stagiaires, un verrou important qui est la reproductibilité (i) de la réalisation de l'EM, (ii) de la mise en œuvre de la cellule d'électrolyse... ce qui souligne la difficulté de comparer des résultats « expérimentateurs dépendants ».

Tableau 4 : Electrolyses avec les EM@CP ($S_{app} = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ M KCl}$.

| LOH@CP^{Nf} 500 $\mu\text{g cm}^{-2}$ | Condition | E_{app} (V) | Q_{total} (C) | Temps (h) | j (mA cm^{-2}) | R_{fAF} (%) | R_{fCO} (%) |
|---|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Cu-LSH-DS | SFCO ₂ | -1.4 | 385 | 23.0 | 2.0 | 37 | / |
| Cu₂Al-LDH-DS | SFCO ₂ | -1.4 | 380 | 23.3 | 1.8 | 35 | / |
| Cu-LSH-DS | CFH | -1.4 | 40 | 2.0 | 2.5 | 43 | 5 |
| Cu₂Al-LDH-DS | CFH | -1.4 | 40 | 6.0 | 0.75 | 44 | 20 |
| Cu-LSH-DS | CFH | -1.7 | 154 | 5.7 | 7 | 24 | 6 |
| Cu₂Al-LDH-DS | CFH | -1.7 | 154 | 5.7 | 8 | 20 | 8 |
| Cu_{1.5}Mg_{0.5}Al-LDH-CO₃ | CFH | -1.4 V | 40 | 3.5 | 1.4 | 40 | 0 |

III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord décrit l'étude de différents LDH et LSH. Nous avons montré qu'en fonction du contre anion de ces LOH, la sélectivité vis-à-vis de l'acide formique était plus ou moins favorisée. Dans un premier temps, nous avons sélectionné **Cu₂Al-LDH-CO₃** pour travailler sur l'optimisation des conditions de l'ERCO₂ en AF. Nous avons obtenu un maximum de 50 % de R_f à - 1.40 V dans 0.5 M KCl et nous avons montré que la nature de l'anion et du cation de l'électrolyte sont des paramètres extrinsèques à ne pas négliger. Ensuite ces paramètres ont été étudiés pour les matériaux LSH. Dans cette partie, nous avons mis en évidence que bien que les matériaux LSH et LDH soient initialement nanostructurés, l'application du potentiel lors de la CPE de l'ERCO₂ modifie le matériau. Pour finir, nous avons comparé **Cu-LSH-DS@CP^{Nf}** et **Cu₂Al-LDH-DS@CP^{Nf}**. D'un point de vue de l'activité catalytique, les deux matériaux sont sélectifs pour la RRCO₂ en AF avec un R_f moyen de 40 %. Les autres produits sont CO en quantité minoritaire et H₂ issu de l'HER. Différemment de ce qui a été décrit dans la littérature, avec des matériaux proches mais non équivalents, nous n'avons pas obtenu d'hydrocarbure ni d'alcool lors de l'ERCO₂. En parallèle, au sein de l'ICCF, des recherches ont été menées sur les paramètres intrinsèques des LDH. Par exemple, différentes méthodes de préparation des LDH ont été employées (coprécipitation, échange anionique) en faisant varier le ratio de Cu²⁺/Al³⁺ (2 à 5) ou en incorporant du Mg ou Zn dans les feuillets hydroxylés avec des proportions variables. Le rendement maximal en AF obtenu s'élève à 57 % pour **Cu_{1.5}Mg_{0.5}Al-LDH-CO₃@CP^{Nf}** et 49 % pour **Cu₅Al-LDH-Ac@CP^{Nf}** dans 0.5 M KCl à -1 ;4 V sous CO₂ en flux continu.^[15]

IV. Bibliographie

- [1] D. D. Zhu, J. L. Liu, S. Z. Qiao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3423–3452.
- [2] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1833–1839.
- [3] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, Y. Li, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700194.
- [4] A. R. Woldu, Z. Huang, P. Zhao, L. Hu, D. Astruc, *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *454*, 214340.
- [5] K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7050–7059.
- [6] W. Li, P. Hou, Z. Wang, P. Kang, *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3*, 1455–1460.
- [7] H. Chen, P. Zhang, R. Xie, Y. Xiong, C. Jia, Y. Fu, P. Song, L. Chen, Y. Zhang, T. Liao, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2101165.
- [8] Y. Fu, L. Chen, Y. Xiong, H. Chen, R. Xie, B. Wang, Y. Zhang, T. Liu, P. Zhang, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 16019–16024.
- [9] L. Li, J. Yang, L. Li, Y. Huang, J. Zhao, *Electrochim. Acta* **2022**, *402*, 139523.
- [10] J. He, T. Dou, S. Diao, Y. Wang, X. Zhao, F. Zhang, X. Lei, *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6*, 13543–13550.
- [11] N. Altaf, S. Liang, L. Huang, Q. Wang, *J. Energy Chem.* **2020**, *48*, 169–180.
- [12] N. Altaf, S. Liang, R. Iqbal, M. Hayat, T. R. Reina, Q. Wang, *J. CO2 Util.* **2020**, *40*, 101205.
- [13] K. Iwase, T. Hirano, I. Honma, *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202102340.
- [14] M. Serafini, F. Mariani, A. Fasolini, E. T. Brandi, E. Scavetta, F. Basile, D. Tonelli, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2300345.
- [15] A. Tarhini, Etude d'hydroxydes Doubles Lamellaires Pour La Réduction Électro-Catalytique Du CO₂, Thèse, Université de Clermont Auvergne, **2023**.
- [16] H. Zhong, K. Fujii, Y. Nakano, F. Jin, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 55–61.
- [17] X. Zhao, H. Ren, L. Luo, *Langmuir* **2019**, *35*, 5392–5408.
- [18] C. Wang, A. He, N. Wang, H. Sun, N. Zhang, Y. Ma, G. Yan, R. Xue, *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 109956.
- [19] N. Yamaguchi, R. Nakazato, K. Matsumoto, M. Kakesu, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, K. Tadanaga, *J. Asian Ceram. Soc.* **2023**, *11*, 406–411.
- [20] R. Nakazato, K. Matsumoto, N. Yamaguchi, M. Cavallo, V. Crocellà, F. Bonino, M. Quintelier, J. Hadermann, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, K. Tadanaga, *Electrochem.* **2023**, *91*, 097003–097003.

CHAPITRE VI



Conclusion générale



Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de la valorisation du dioxyde de carbone en d'autres produits à valeur ajoutée. En effet, cette molécule est une source de carbone qui peut être convertie en carburant et en d'autres produits chimiques intéressants pour le domaine de l'industrie. Le projet auquel j'ai participé s'intègre dans un projet ANR en collaboration avec deux autres groupes de recherche basés à l'ICCF à Clermont-Ferrand et à l'IPCMS à Strasbourg. L'objectif est de développer un matériau hybride électrocatalyseur de la RRCO₂. Il a pour but d'utiliser un matériau à base d'hydroxydes (simples/doubles) lamellaires (LOH : LSH ou LDH) dédié à l'adsorption du CO₂ et à immobiliser un catalyseur organométallique pour la réaction de réduction du CO₂ entre les feuillettes hydroxylés du matériau hôte LOH.

Dans une première partie, nous avons entrepris des études approfondies sur l'impact des fonctions d'accroches anioniques utilisées, telles que les carboxylates ou phosphonates, pour immobiliser des complexes bpy tris carbonyle de rhénium (I) dans les matériaux LOH. Pour réaliser cette étude, nous avons, dans un premier temps, modélisé les fonctions d'ancrages par des fonctions ester en position 4,4' ou 5,5' du ligand 2,2'-bpy. Celles-ci sont soit directement connectées à la bpy, soit déconnectées par des espaceurs tels que méthylène ou phénylène. Les analyses électrochimiques et spectroscopiques (UV-Vis et IR) nous ont permis d'étudier en détail le mécanisme de réduction de chaque complexe, et nos études révèlent que la déconnexion électronique du groupement électroattracteur et de la bpy est primordiale pour conserver les propriétés électrocatalytiques du complexe. Si le groupe est connecté à la bpy, la réduction à deux e⁻ ne permet pas de réduire le centre métallique afin de générer le Re(0) permettant la coordination du CO₂ au métal. Donc, dans ce cas, une réduction à trois e⁻ est nécessaire pour activer la catalyse de la RRCO₂, ce qui augmente le surpotentiel nécessaire à l'électrocatalyse. En étudiant les complexes substitués par des fonctions acides, nous avons fait les mêmes observations, **ReL5-ac** et **ReL6-ac** sont de meilleurs catalyseurs que **ReL1-ac** pour l'ERCO₂. Toutefois, en parallèle de cette étude, un matériau hybride LOH immobilisant un complexe de Re(I) fonctionnalisé par des fonctions acides (**Zn-LSH-ReL1-ac**) a été synthétisé. Les premières études par voltammétrie cyclique ont montré que les LOH, matériaux hôtes constitués de zinc, ont une électroactivité trop proche de celle du complexe immobilisé ReL1-ac en présence de CO₂. Suite aux expériences réalisées dans la deuxième partie, il a été conclu qu'il était préférable d'utiliser des matrices Mg/Al. Deux nouveaux LDH hybrides, immobilisant **ReL1-ac** et **ReL5-ac** dans une matrice Mg/Al (**Mg₂Al-LDH-ReL1-ac** et

Mg₂Al-LDH-ReL5-ac) ont été développés par nos collaborateurs très récemment. À l'avenir, l'étude des propriétés électrochimiques et catalytiques de ces derniers sera réalisée.

La deuxième partie décrit l'intercalation d'une porphyrine de fer (**FeTSPP**) dans des matériaux LSH et LDH. Dans les deux cas, le complexe est intercalé entre les feuillets hydroxylés du matériau sous forme de dimère μ -oxo ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{III}}$). Tout d'abord, les études de la stabilité en conditions catalytiques révèlent que le matériau **LDH-FeTSPP** est plus stable que son équivalent LSH. De ce fait, seules les propriétés électrocatalytiques de **Zn₂Cr-LDH-FeTSPP** ainsi que de **Mg₂Al-LDH-FeTSPP** ont été développées. Pour la première fois, des LDH hybrides ont été étudiés pour des applications d'ERCO₂. Ces études mettent en évidence la non-innocence des matériaux hôtes des catalyseurs, donc la nécessité d'utiliser un catalyseur moléculaire ayant des potentiels d'activation de la RRCO₂ supérieurs au potentiel de réduction du matériau hôte.

La troisième partie est dédiée à la synthèse et à une étude préliminaire des propriétés électrochimiques de complexes bipyridine bis carbonyle de ruthénium(II) substitués en position 5,5' de la bpy par des esters méthyliques et acides carboxyliques. L'objectif était d'étudier l'influence de la substitution de la bpy par des groupements électroattracteurs en position 5,5' sur le comportement électrochimique de ces complexes. Ces études montrent que l'ester en position 5,5' induit, après une première réduction monoélectronique, un premier état redox stable. Cette réactivité est différente de celle du complexe avec la bpy substituée en position 4,4', pour lequel la 1^{ère} réduction est à deux électrons et conduit à la formation d'un film adhérent, de type $[\text{Ru}^0(\text{L})(\text{CO})_2]_n$ (L = Rbpy). Des études complémentaires sont nécessaires pour caractériser en détail l'espèce électrogénérée et évaluer ses propriétés électrocatalytiques. Le but final sera de valider ou non l'intérêt d'insérer **RuL1-ac** dans les matrices LOH.

Pour finir, la dernière partie présente l'étude des propriétés catalytiques de LOH à base de Cu. Dans la littérature, il est connu que le Cu a la particularité de réduire le CO₂ au-delà de 2 e⁻ en hydrocarbures et alcools. Nous avons étudié différents matériaux LDH et LSH avec différents contre-anions. Nous avons montré que l'électrolyte avait un rôle primordial dans la sélectivité des produits de réduction, et que pour LSH et LDH, les activités catalytiques sont similaires. Le matériau LOH nanostructuré initial est transformé au cours de l'électrolyse et réduit le CO₂ en HCOO⁻ comme produit majoritaire avec un R_f de l'ordre de 40 %, et il n'est pas observé d'autres produits de réduction excepté CO.

CHAPITRE VII



Partie expérimentale



I. Produits chimiques

Les noms des produits chimiques sont en anglais ou en français dans ce document.

I.1. **Électrochimie**

CHAPITRE II & IV : L'acétonitrile, CH₃CN (Fisher Chemical, ≥ 99,9 %, HPLC Gradient Grade), le diméthylformamide, DMF (Thermo Scientific, 99.8 % Extra Dry AcroSeal®) et l'électrolyte support hexafluorophosphate de tétrabutylammonium, *n*-Bu₄NPF₆ (Sigma-Aldrich, 99 %), ont été utilisés tels quels. Pour l'électrolyte aqueux l'hydrogénocarbonate de potassium, KHCO₃ (Acros Organic ≥ 99.7), a été utilisé sans purification supplémentaire.

CHAPITRE III : 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin-Fe(III) chloride, FeTSPP (Porphyrin laboratories-GmbH) ; perchlorate de lithium, LiClO₄ (Acros, 99%) ; perchlorate de sodium, NaClO₄, (Sigma, 98 %) ; perchlorate de potassium, KClO₄ (Touzart Matignon, 99.7 %) ; sulfate de sodium, Na₂SO₄ (Sigma-Aldrich, 99 %) ; chlorure de potassium, KCl (Panreac®, 99 %) ont également été utilisés sans purification.

CHAPITRE V : KHCO₃ (Arcos Organic ≥ 99.7 %) ; Na₂SO₄ (Sigma-Aldrich 99 %) ; KCl (Panreac® 99 %) hydrogénocarbonate de sodium, NaHCO₃ (Laurylab, 99 %) ; Hydroxyde de potassium, KOH (Sigma-Aldrich, 99 %) ; Chlorure de césium, CsCl (Honeywell International, Inc., 98 %) ; ont été utilisés tels quels.

I.2. **Synthèses**

CHAPITRE II : Pour la synthèse des ligands et des complexes : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (TCI Europe N.V.) ; 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine, 5,5'bpyMe (Alfa Aesar) ; acide périodique, H₅IO₆ (Fisher Chemical) ; trioxyde de chrome, CrO₃ (Sigma-Aldrich) ; éthanol, EtOH (Carlo Erba Absolute H₂O inférieur à 0,1%) ; acide sulfurique, H₂SO₄ (Sigma-Aldrich, 98 %) ; Tétrahydroborate de sodium, NaBH₄ (Alfa Aesar, 98 %) ; acide bromhydrique, HBr (Sigma-Aldrich, 48% dans H₂O) ; phosphite de triéthyle, PO(OEt)₃ (Sigma-Aldrich, 98 %) ; chloroforme, CH₃Cl et dichlorométhane, CH₂Cl₂ (VWR International) ; sulfate de sodium anhydre, Na₂SO₄

(Laurylab) ; acétate d'éthyle, EtOAc (Carlo Erba Reagents) ; méthanol, MeOH (VWR International) ; pentacarbonyl chloro de Re(I), $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (Alfa Aesar, 98 %) ; MeOH (Acros organic, 99.9 %, extra sec) ; toluène (Carlo Erba Reagents, 99 %, RPE Gradient Grade) ; trifluorométhanesulfonate d'argent, AgOTf (Sigma-Aldrich) ; hexafluorophosphate d'ammonium, NH_4PF_6 (Fluorochem) ; éther (VWR International) ; célite (Acros-organic) ; éthylène glycol diméthyl éther, DME (99 + %, stabilisé avec BHT, Sigma-Aldrich) ; hexabutyldistannane $n\text{-Bu}_6\text{Sn}_2$ (Thermo Scientific, 97 %) ; Tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (Strem chemicals) ; 5-bromo-2-iodopyridine (Thermo Scientific, 98 %) ; acide 4-méthoxycarbonylphénylboronique (TCI Europe N.V.) ; n-butyllithium 1.6 M dans l'hexane, n-BuLi (Sigma-Aldrich) ont été utilisés tels quels.

La di-isopropylamine (DIP, Fluka) a été distillée sous Argon.

CHAPITRE IV : 2,2'-bipyridine-5,5'-diméthoxycarbonyl, $5,5'\text{bpy}(\text{COOMe})_2$ (TCI Europe N.V) ; Chlorure de ruthénium(III) hydraté, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Strem chemicals, avec 41.9 % de Ru à 99.9 %) ; acide formique, HCOOH (Fisher Chemical, 90%) ; paraformaldéhyde, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (Sigma-Aldrich, 95 %) ; dichlorotriscarbonyl de ruthénium(II) dimer, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (Strem chemicals, 98 %) Acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique, $5,5'\text{bpy}(\text{COOH})_2$ (TCI Europe N.V) ; tétrahydrofurane, THF (Thermo Scientific, 99 %), cyclohexane (VWR International), MeOH (Acros-organic, 99.9 %), acide chlorhydrique, HCl 37 % (Fisher Chemical, 37 %).

II. Électrochimie

II.1. Voltammétrie cyclique

CHAPITRE II & IV & V :

Un potentiostat « Solartron Analytical Instrument » (Modulab XM MTS) avec le logiciel XM-studio a été utilisé pour effectuer les VC et les électrolyses à potentiel imposé en boîte à gants ou à l'extérieur après avoir purgé 30 min à l'Ar puis 30 min au CO_2 .

➤ Électrolytes organiques et hydro-organiques :

Lorsque DMF ou CH_3CN sont utilisés comme solvants, l'électrolyte support est $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ et l'électrode de référence est Ag/Ag^+ (AgNO_3 10 mM dans CH_3CN + 0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$). Pour la

contre-électrode, une plaque de Pt est séparée de la solution par un fritté, elle est dans un compartiment contenant l'électrolyte. Un disque de carbone vitreux (GC) de 3 mm de diamètre est utilisé comme électrode de travail pour la VC. Sauf indication contraire, tous les potentiels sont rapportés par rapport à Ag/Ag⁺ et peuvent être convertis par rapport à SCE selon la formule : $E \text{ (vs. SCE)} = E \text{ (vs. Ag/Ag}^+) + 0.28 \text{ V}$.

➤ Électrolytes aqueux :

En solution aqueuse, Ag/AgCl 3 M KCl (Metrohm) est utilisée comme électrode de référence. Pour la contre électrode, cf. ci-dessus. Un disque de GC de 3 mm de diamètre est utilisé pour préparer les électrodes modifiées (EM) : Zn-LSH-DS@GC, Zn-LSH-ReL1-ac@GC et divers électrolytes, à savoir KHCO₃, KCl, CsCl, NaCl, KOH, NaHCO₃, Na₂SO₄ ont été utilisés. Sauf indication contraire, tous les potentiels sont référencés par rapport à Ag/AgCl et peuvent être convertis par rapport à SCE selon : $E \text{ (vs. SCE)} = E \text{ (vs. Ag/AgCl)} - 0.02 \text{ V}$.

À noter que $E \text{ (V vs. RHE)} = E \text{ (V vs. Ag/AgCl)} + 0.209 \text{ V} + 0.0591 \text{ V} \times \text{pH}$

CHAPITRE III :

Les expériences de VC ont été réalisées à l'IPCMS avec un potentiostat BioLogic (SP-150) avec une cellule à trois électrodes (30 mL) avec une électrode de référence au calomel saturé (SCE) et un fil de Pt comme contre-électrode. L'électrode de travail était soit un disque de 3 mm en GC, soit Zn₂Cr-LDH-FeTSPP@GC, Zn₂Cr-LDH-NO₃@GC, Mg₂Al-LDH-FeTSPP@GC ou Mg₂Al-LDH-NO₃@GC. Les EM ont été préparées en duplicat et analysées par VC en réalisant 5 cycles pour obtenir un signal stable. Divers électrolytes (KHCO₃, LiClO₄, NaClO₄, KClO₄, H₃PO₄/KH₂PO₄ tampon PBS et Na₂SO₄) ont été utilisés sous atmosphères contrôlées (Ar / CO₂).

II.2. Spectroélectrochimie

Le même potentiostat et les mêmes systèmes d'électrodes ont été utilisés comme décrits ci-dessus. Un feutre de carbone (FC) de forme cylindrique ($\varnothing = 1 \text{ cm}$ $h = 0.5 \text{ cm}$ (0.39 cm^3 , surface apparente $S_{app} = 3.1 \text{ cm}^2$), a été utilisé comme électrode de travail pour réaliser les électrolyses exhaustives. Les expériences ont été réalisées dans une boîte à gants. Le spectrophotomètre Zeiss MCS501 a été utilisé pour effectuer des mesures UV-vis in situ. Il est

équipé de deux sources lumineuses dont une lampe halogène (CLH 500 20 W) et une lampe à deutérium (CLD 500) avec une fibre optique (041.002-UV SN012105) utilisant une sonde à immersion en quartz $l = 1$ mm (Hellma). Les mesures FT-IR ont été effectuées avant et après électrolyses à potentiel contrôlé à l'aide d'un spectromètre FT-IR Spectrum Two Perkin Elmer en utilisant une cellule liquide de 0.5 mm de parcours optique équipée de deux fenêtres en KBr. Les spectres IR ont été calculés après les mesures, en soustrayant le spectre IR de la solution d'électrolytique utilisée.

II.3. Électrolyse à potentiel contrôlé

Les CPE ont été réalisées dans une cellule électrochimique en verre fabriquée sur mesure. A l'aide d'un potentiostat ModulLab XM équipé d'un amplificateur de puissance externe HV 100 (Solartron Analytical d'Ametek Scientific Instruments). Tout d'abord, la solution électrolytique a été purgée avec Ar (30 min) et ensuite avec un mélange de gaz $\text{CO}_2 + 5\%$ de méthane (CH_4), pendant 30 min. Le CH_4 a le rôle de gaz étalon interne. Les expériences d'électrocatalyses ont été réalisées sous agitation magnétique (300 rpm).

➤ Electrolyses en milieux hydro-organiques

Les CPE ont été réalisées dans une cellule étanche (volume de catholyte = 10 mL et volume gaz = 50 mL). Un FC ($S_{\text{app}} = 3.1 \text{ cm}^2$ ou 5 cm^2) ou une plaque de GC ($S_{\text{app}} = 3.5 \text{ cm}^2$) ont été utilisés comme ET. La référence (Ag/Ag^+) et la contre électrode sont identiques à celles pour les mesures de VC. La cellule hermétiquement scellée sous 1 atm de CO_2 est mise à l'abri de la lumière pour éviter tout processus induit par la lumière.

➤ Électrolyses en milieux aqueux

Les CPE ont été réalisées dans une cellule étanche (volume de catholyte = 30 mL ; volume de gaz = 158 mL). Du papier carbone (CP) a été utilisé comme électrode de travail ou comme support pour déposer les matériaux LOH. La surface immergée dans l'électrolyte était de 2 cm^2 (pour les 2 faces du CP). Une référence Ag/AgCl a été utilisée et la contre-électrode était une plaque de platine isolée de la solution (cf. ci-dessus). Il faut noter que dans certaines expériences, nous avons observé des fuites d'anolyte dans le catholyte. Ainsi, la réduction de

O₂ produit par oxydation de l'eau à l'anode pourrait expliquer pourquoi le R_f n'est pas de 100 % dans certains cas.

II.4. Préparations des EM@GC et EM@CP

Pour les analyses des matériaux par VC, les EM ont été préparées par la méthode « drop-casting » sur GC (diam. = 3 mm, S = 0,07 cm², Figure 1.A). Tout d'abord, la surface de l'électrode a été polie avec une pâte diamant 1 μm (Presi) et lavée successivement avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau. Des suspensions de matériaux (4 mg/mL) ont été préparées par sonication dans un solvant (H₂O, toluène ou EtOH) avec ajout ou non de Nafion® (5 % w/w dans H₂O/alcool de Sigma-Aldrich). 10 μL (40 μg de matériau) ou 20 μL (80 μg) de ces suspensions ont été déposées sur la surface de l'électrode GC et séchées à température ambiante (TA ; 2 h minimum et à l'obscurité pour tous les matériaux à base de FeTSPP). Dans le Tableau 1, les solvants utilisés pour les suspensions sont précisés pour chaque matériaux.

Des électrodes CP (ACVarb MGL190 de FuelCell Store) de plus grande surface (1 cm²/face) ont été utilisées dans les expériences d'électrocatalyse. La surface apparente de toutes les électrodes de travail utilisées était de 2 cm². Elles ont été préalablement nettoyées 15 min sous ultrasons comme suit dans : acétone, éthanol, eau, et séchées à TA avant le dépôt. Puis 125 μL de suspension de matériaux hybrides sont déposés sur les deux faces des électrodes (2 x 500 μg, 500 μg.cm⁻²). Les CP modifiés ont été séchés à TA pendant une nuit (Figure 1.B et Tableau 1).

Tableau 1 : Conditions de préparation des suspensions des différents matériaux pour dépôts sur GC.
Sur toutes les EM : 500 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de matériaux

| | Matériaux | Volume de la suspension 4 mg/mL (Temps ultrasons) | Volume déposé sur GC (μL) | | |
|--------------|---|--|---|---|----|
| CHAPITRE II | Zn-LSH-DS Zn-LSH-ReL1-ac | 990 μL EtOH + 10 μL Nafion® (30 min) | 20 | | |
| | MgAl-LDH-ReL1-ac | 1000 μL H ₂ O (2 h) | | | |
| CHAPITRE III | Zn-LSH-FeTSPP Zn ₂ Cr-LDH-FeTSPP Zn ₂ Cr-LDH-NO ₃ Mg ₂ Al-LDH-FeTSPP Mg ₂ Al-LDH-NO ₃ | 1000 μL H ₂ O (2 h) | 10 | | |
| | CHAPITRE V | Cu-LSH-DS Cu-LSH-OAc Cu-LSH-DSO Cu ₂ Al-LSH-DS | | 1000 μL toluene (30 min) | |
| | | Cu ₂ Al-LSH-DS Cu-LSH-DS | | 990 μL toluène+ 10 μL Nafion® (30 min) | 10 |
| | | Cu ₂ Al-LDH-CO ₃ ^(a) CuMgAl-LDH-CO ₃ ^(a) Cu ₅ Al-LDH-CO ₃ ^(a) Cu ₂ Al-LDH-OAc ^(a) | | 990 μL H ₂ O+ 10 μL Nafion® (2 h) | |

^(a) Cu-LDH-@CP^{Nf}: Les premiers dépôts avaient été réalisés sur 1 face du CP

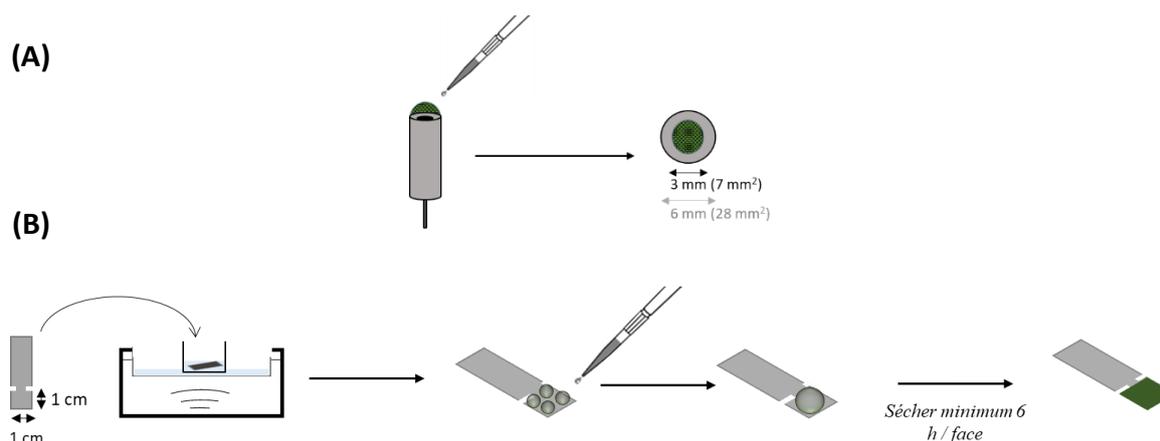


Figure 1 : (A) Préparation des EM @GC ; (B) Préparation des EM @CP. Les CP ont été préalablement nettoyés par sonication dans plusieurs solvants (acétone, éthanol, H₂O). Après séchage des CP, 125 μL d'une suspension de 4 mg mL⁻¹ ont été déposés pour obtenir une concentration de 500 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (sur les 2 faces 1 cm² recouvert).

II.5. Analyse des produits de l'ERCO₂

Le Rf (%) a été déterminé en calculant le rapport entre le nombre de mole de produit (n_{exp}) mesuré par CPG et le nombre théorique de mole de produit à former (n_{th}) au vu de la charge mesurée expérimentalement (Q) et la constante de Faraday (F soit 96485 C mol^{-1}) selon la formule suivante : $n_{\text{th}} = Q/F \times 2$ pour un transfert de 2 électrons (formation de CO ou de H₂ par réduction de CO₂ et H⁺).

➤ Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

Des échantillons gazeux ont été prélevés dans l'atmosphère de la cellule et CO et H₂ ont été quantitativement analysés avec deux chromatographes en phase gazeuse (CPG) tous deux équipés d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector).

Le CO a été détecté avec une CPG (Clarus 500 de Perkin Elmer) qui est équipée d'une pré-colonne (RT-QPlot de Restek diam. 0.32 mm) et d'un tamis moléculaire de 5 Å. L'hélium est le gaz vecteur et la quantification de CO a été déterminée à l'aide d'un mélange de gaz : 5 % H₂, 5 % CH₄, 5 % CO, 5 % C₂H₄, 5 % C₂H₆ et 75 % CO₂ v/v ; Air Liquide. Des corrections du volume d'échantillon injecté sont effectuées en utilisant la surface du pic du gaz étalon inerte (CH₄) présent dans le mélange étalon de gaz et dans le CO₂ utilisé pour l'électrolyse.

Il est important de souligner qu'aucun autre produit gazeux que le CO et H₂ n'a été détecté par CPG. Ce contrôle a été fait en utilisant le détecteur spectromètre de masse (MS ; Clarus 560 S de Perkin Elmer) présent sur la ligne de la CPG. Le MS est équipé d'une colonne Carboxen 1010 (Supelco, diam. 0.32 mm).

Pour quantifier H₂ une deuxième CPG a été utilisée (AutosystemXL de Perkin Elmer) avec l'Ar comme gaz vecteur. La colonne est également un tamis moléculaire de 5 Å et la quantification de H₂ a été obtenue en réalisant une courbe d'étalonnage avec des mélanges de gaz de 1 et 5 % de H₂ v/v dans l'Ar (Air Liquide).

➤ Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

La quantification de l'AF, soluble dans l'eau, a été réalisée via une HPLC (Perkin Elmer Series 200 Pump). La séparation des produits a été effectuée à l'aide d'une colonne phase inverse (SIELC Primesep SB, diam. 4.6 mm, l = 110 mm, une taille de particules de 5 µm et une taille de pores de 90 Å). L'éluant est H₂O + 0.02 % CH₃SO₃H (acide méthanesulfonique) avec un débit

de 1 mL.min⁻¹ et le détecteur est un spectrophotomètre UV-Vis 785A réglé à $\lambda = 210$ nm pour la détection. La concentration en HCOO⁻ des échantillons a été calculée à partir d'une courbe étalon obtenue entre 0.1 mM et 15 mM de HCOONa.

III. Synthèses et caractérisation

III.1. Techniques de caractérisation

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker 400 MHz ou 300 MHz à TA.

IR : Les composés ont été mélangés à du CsI (1/100 m/m) et une presse hydraulique a permis de former des pastilles. Les analyses ont été effectuées à TA (Perkin Elmer spectrum GX).

UV-Vis : Le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée (ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹) des complexes synthétisés a été déterminé en utilisant la loi de Beer Lambert, $A = \epsilon \times l \times [C]$, avec A, l'absorbance, l le trajet optique de la cellule en cm et [C] la concentration en mol L⁻¹. A est mesurée avec un spectromètre UV-Vis Lambda 650 (Perkin Elmer).

AE : Les analyses élémentaires C, H et N ont été effectuées au service commun d'Analyses de l'Université de Strasbourg.

Micro-ondes (MW) : Un micro-onde de synthèse Biotage® (initiator+) avec une puissance de 0 à 400 W et un magnétron à 2.45 GHz, a été utilisé à l'ENS de Lyon.

III.2. Synthèses des Ligands L1 à L4, L1-ac et L3-ac

Les ligands L1,^[1] L1-ac,^[2] L2,^[3] L3,^[4] L3-ac,^[2] et L4^[5] ont été synthétisés suivant le schéma réactionnel présenté dans la Figure 2.

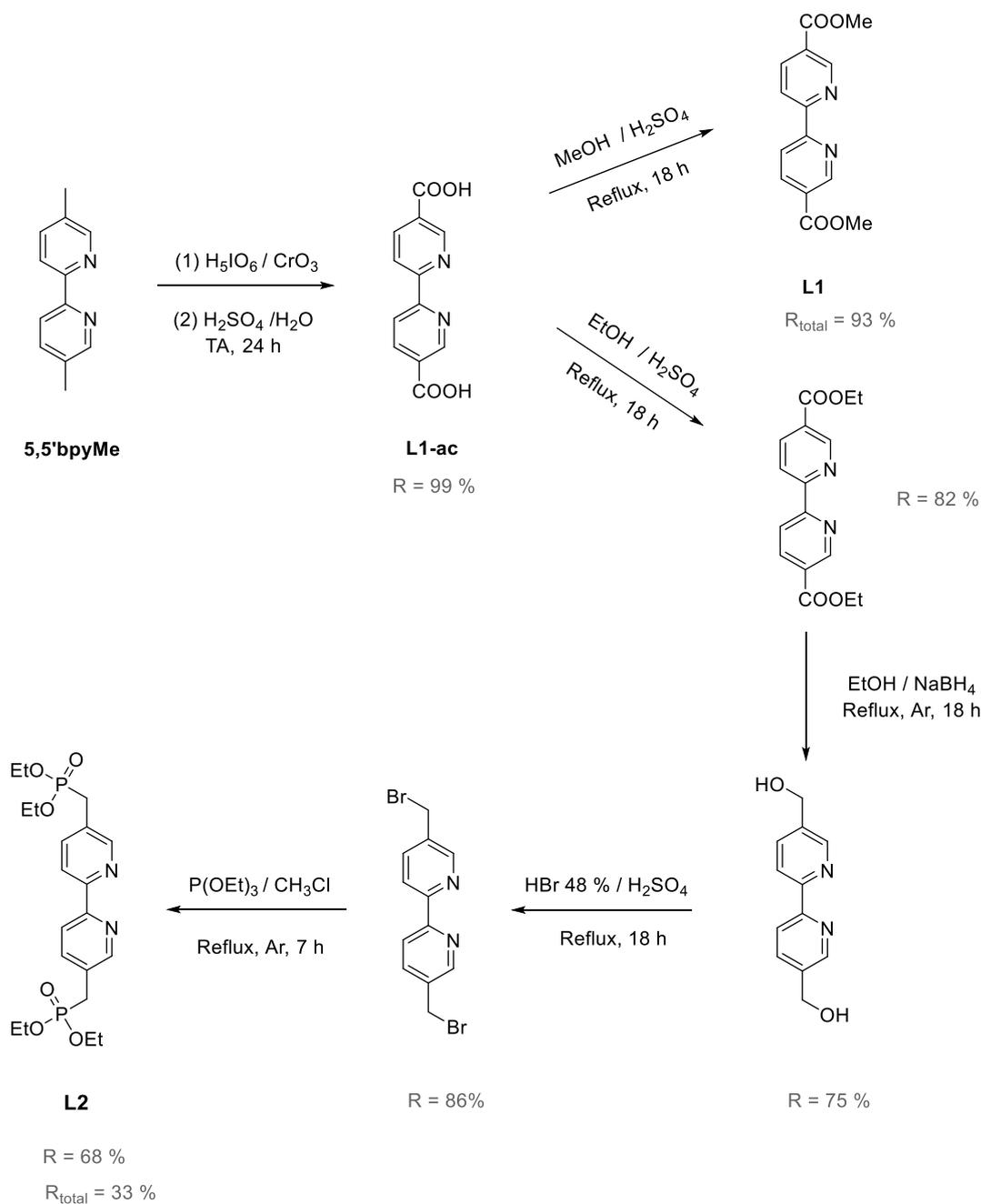


Figure 2 : Schéma réactionnel de la synthèse des ligands L1-ac, L1, et L2 ($R_{\text{total}} = 99, 93 \%$, respectivement). Concernant L3-ac, L3 et L4 la même méthode a été utilisée ($R_{\text{total}} = 97, 85 \%$, respectivement).

❖ 2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylic Acid : L1-ac

La synthèse du diacide carboxylique (L1-ac) a été réalisée selon la procédure publiée,^[2] en oxydant les deux méthyles de la 5,5'-diméthyl-2,2'-bpy (5,5'bpyMe) avec CrO₃ en présence de H₅IO₆. Tout d'abord H₅IO₆ (74.2 g, 326 mmol) a été ajouté à une solution de H₂SO₄ 96% (300 mL) et H₂O (150 mL), en plusieurs fois et sous agitation à TA. Ensuite, CrO₃ (5.43 g, 54.3 mmol) a été ajouté en trois fois à la solution, il est dissous totalement en 2 h. La couleur de la

solution passe du violet au noir. La 5,5'-bpyMe (10 g, 54.3 mmol) a ensuite été ajoutée en une fois dans le mélange et laissée sous agitation pendant une nuit à TA. La solution a ensuite été versée dans de l'eau glacée (2 L) sous forte agitation et laissée ainsi pendant 3 h. Le précipité blanc formé a été filtré et lavé successivement avec de l'eau froide (800 mL), du MeOH froid (600 mL) et de l'Et₂O (200 mL). Après séchage sous vide, **L1-ac** pur sous forme de solide blanc est obtenu (12.9 g, 99 %).

¹H RMN (300 MHz, NaOD 1%/D₂O, δ/ppm) : 8.51 ppm (br, 2H), 7.82 ppm (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.46 ppm (d, *J* = 9 Hz, 2H)

¹H RMN (400 MHz, C₂D₆OS, δ/ppm) : 9.20 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, H_{6,6'}), 8.58 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{3,3'}), 8.46 (dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, 2H, H_{4,4'})

IR (Csl, ν /cm⁻¹) : 1710 (C=O)

❖ 5,5'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridine : **L1**

L1 est obtenu de manière presque quantitative en suivant le protocole détaillé par Liu et al. pour la synthèse de la 4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridine.^[3] Un solide blanc a été obtenu avec un rendement total de 93 % (520 mg, 1.91 mmol).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm) : 9.29 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, H_{6,6'}), 8.58 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{3,3'}), 8.44 (dd, *J* = 8.3 Hz, 2.1 Hz, 2H, H_{4,4'}), 3.99 (s, 6H, CH₃)

IR (Csl, ν /cm⁻¹) : 1727 (C=O), 1291 (C-O)

❖ 5,5'-di(diethylméthylphosphonate)-2,2'-bipyridine : **L2** (Synthèse réalisée à l'IPCMS)

La synthèse de **L2** a été adaptée à partir de procédures publiées.^[5,6]

➤ 5,5'-diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridine

Dans une suspension de **L1-ac** (1 g, 4.1 mmol) dans EtOH (20 mL), H₂SO₄ 96 % (2 mL) a été ajouté lentement et le mélange a été porté à reflux pendant 18 h. Ensuite, la solution a été refroidie à TA et une solution de NaHCO₃ saturée dans H₂O a été versée avec précaution pour neutraliser le milieu réactionnel à pH 8. Après évaporation de l'EtOH, le mélange a été extrait avec CH₂Cl₂ (4 x 50 mL). Les phases organiques ont été regroupées et lavées avec de la saumure, séchées sur Na₂SO₄ et concentrées sous pression réduite. Après séchage sous vide, un solide blanc a été obtenu (1 g, 82 %).

Chromatographie sur couche mince (CCM) sur SiO₂ (C₆H₁₂/EtOAc 80/20) : R_f = 0.25

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm) : 9.29 (s, 2H), 8.57 (d, 2H), 8.44 (d, 2H), 4.44 (q, 4H), 1.44 (t, 6H)

➤ *5,5'-di(hydroxymethyl)-2,2'-bipyridine*

La 5,5'-diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridine (650 mg, 2,17 mmol) a été mise en suspension dans 100 mL d'EtOH absolu et NaBH₄ (1,9 g, 50 mmol) a été ajouté en trois fois sous N₂. Le mélange a été porté à reflux et après 1 h, une solution orange est obtenue. Après une nuit à reflux on observe la formation d'un gel blanc. Après refroidissement à TA, le borohydrure en excès a été hydrolysé par addition d'une solution de HCl 2 M jusqu'à obtenir un pH de 6. Après filtration et évaporation, un solide rose a été obtenu. Le solide a été dissous dans une quantité minimale d'eau et extrait quatre fois avec EtOAc (100 mL). Les phases organiques ont été combinées, séchées sur Na₂SO₄, filtrées et évaporées. Le solide rose clair obtenu a été purifié par chromatographie flash sur Al₂O₃, élution avec CHCl₃/CH₃OH (97:3 à 95:5). Après évaporation du solvant, un solide ivoire a été obtenu (350 mg, 75 %).

CCM sur Al₂O₃ (CHCl₃/CH₃OH 96/4) : R_f = 0.3

¹H RMN (400 MHz, CD₃OD, δ/ppm) : 8.63 (d, 2H), 8.28 (dd, 2H), 7.92 (dd, 2H), 4.72 (s, 4H)

➤ *5,5'-di(bromomethyl)-2,2'-bipyridine*

Dans un ballon bicol de 100 mL, la 5,5'-di(hydroxymethyl)-2,2' bipyridine (700 mg, 3.24 mmol) et HBr 48 % (40 mL, en excès) ont été mélangés. Ensuite, 15 mL de H₂SO₄ (96 %) ont été ajoutés goutte à goutte et la solution a été chauffée à reflux pendant une nuit. Nous avons observé des vapeurs rousses au sommet du condenseur. Le mélange a été refroidi à TA et une solution de NaOH 25 % aq (130 mL) a été ajoutée jusqu'à pH 7. Un solide blanc collant s'est formé. De l'eau froide a été ajoutée (350 mL), et le solide blanc fin obtenu a été filtré et séché sous vide (950 mg, 86 %).

CCM sur Al₂O₃ (C₆H₁₂/EtOAc 80/20) : R_f = 0.25

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, δ/ppm) : 8.73 (s, 2H), 8.51 (d, 2H), 7.94 (dd, 2H), 4.54 (s, 4H)

➤ *5,5'-di(diethylmethylphosphonate)-2,2'-bipyridine : L2*

La 5,5'-di(bromomethyl)-2,2'-bipyridine (940 mg, 2.75 mmol) a été solubilisée dans CHCl₃ (15 mL) et P(OEt)₂ (15 mL, 87 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été chauffé à 80°C pendant 7 h sous Ar. Après refroidissement à TA, la solution orange a été évaporée sous vide sous la hotte avec un système de piégeage. Le brut a été trituré avec Et₂O (25 mL) puis C₅H₁₂ (15 mL) et évaporé, puis séché sous vide. Un solide rose clair a été obtenu (850 mg, 68 %) correspondant à **L2** pur avec un rendement global de 33 %.

CCM sur SiO₂ CHCl₃/CHCl₃ 95/5 : R_f = 0.25

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 8.56 (s, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.33 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 7.79 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4'}$), 4.06 (p, $J = 7.1$ Hz, 8H, OCH_2), 3.19 (d, $J = 21.7$ Hz, 4H, CH_2P), 1.27 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H, CH_3).

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 1600, 1551, 1469, 1248, 1029, 976, 961

❖ **2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid : L3-ac**

L3-ac a été synthétisé selon la procédure publiée [2] avec un rendement de 97 %.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, NaOD 1%/D₂O, δ/ppm) : 8.54 (d, $J = 9$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5'}$), 8.13 (s, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 7.63 (d, $J = 9$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 3449 (O-H) ; 1721 (C=O) ; 1291 (C-O)

❖ **4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridine : L3**

L3 a été synthétisé en utilisant le même protocole que pour **L1**. Un produit blanc a été collecté avec un rendement total de (250 mg, 0.9 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 8.90 (s, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.82 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5'}$), 7.85 (dd, $J = 4.9$ Hz, 1.3 Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 3.95 (s, 6H, CH_3)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 1732 (C=O), 1296 (C-O)

❖ **4,4'-di(diethylmethylphosphonate)-2,2'-bipyridine : L4**

L4 a été préparé en utilisant la même procédure que pour la synthèse de **L2**. Une poudre beige a été obtenue avec un rendement global de 34 % (480 mg, 1,05 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 8.60 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.33 (s, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 7.34 – 7.29 (m, 2H, $\text{H}_{5,5'}$), 4.07 (p, $J = 7.1$ Hz, 8H, POCH_2), 3.23 (d, $J = 22.2$ Hz, 4H, CH_2P), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H, CH_3)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 1596, 1554, 1465, 1266, 1233, 963

III.3. Synthèses des Ligands L5 et L5-ac

L5 et **L5-ac** sont synthétisés selon le schéma de la Figure 3. [7]

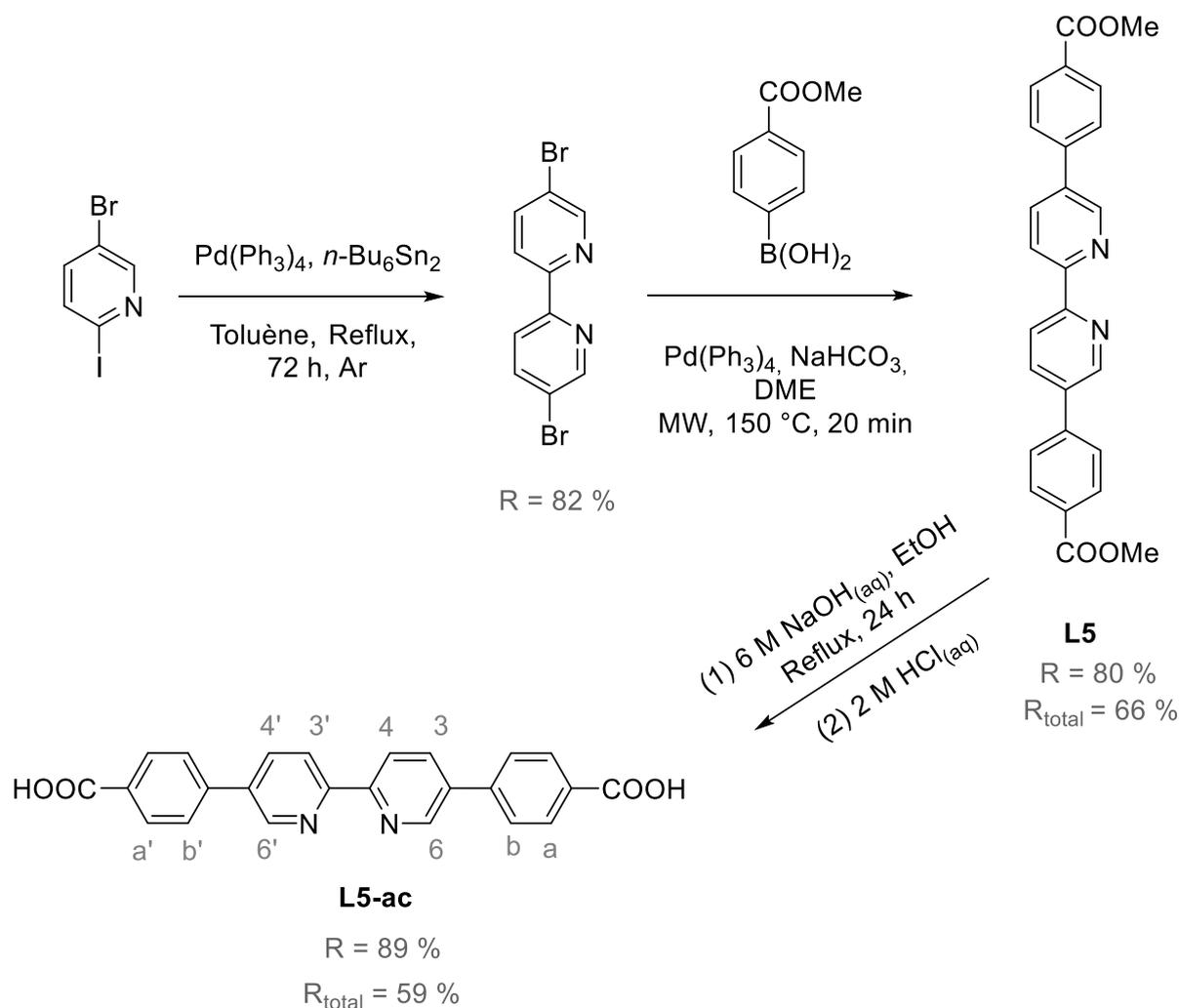


Figure 3 : Schéma réactionnel de la synthèse de L5 et L5-ac.

❖ **5,5'-dibenzoate-dimethyl-2,2'-bipyridine : L5** (Synthèse réalisée à l'ENS)

➤ *5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine*

La 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine a été préparée selon une procédure précédemment décrite.^[8] La 5-bromo-2-iodopyridine (2.20 g, 7.75 mmol), le Pd(PPh₃)₄ (240 mg, 0.19 mmol) et le *n*-Bu₆Sn₂ (2.42 g, 4.17 mmol) ont été dissous dans du toluène fraîchement distillé (40 mL) et agités sous atmosphère Ar pendant 72 h à 115 °C. Le solvant a ensuite été évaporé et du chloroforme a été ajouté pour dissoudre le produit brut. La solution a été lavée avec de la saumure et séchée sur Na₂SO₄ anhydre. Après filtration et élimination du solvant, le solide résultant a été purifié par chromatographie flash sur gel de silice (éluant : CHCl₃). La 5,5'-dibromo 2,2'- bipyridine pure est un solide blanc (1013 mg, 82 %).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 δ/ppm) : 8.70 (dd, $J = 2.31$ Hz, 0.55 Hz, 2H), 8.28 (dd, $J = 8.48$ Hz, 0.6 Hz, 2H), 7.96 (dd, $J = 8.48$ Hz, 2.33 Hz, 2H)

➤ *5,5'-dibenzoate-dimethyl-2,2'-bipyridine* : **L5**

La synthèse de **L5** a été adaptée à partir des procédures publiées.^[7] La 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (0.5 g, 1.7 mmol), le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (70 mg) et l'acide 4-(méthoxycarbonyl)phénylboronique (0.9 g, 5.0 mmol) ont été placés dans un flacon pour micro-ondes (20 mL) contenant un mélange d'éthylène glycol diméthyléther (DME, 10 mL) et une solution aqueuse de NaHCO_3 saturée (10 mL). Le flacon a été scellé et dégazé pendant 20 min. Le mélange a ensuite été irradié sous micro-ondes pendant 20 min à 150 °C sous une pression de 12 bar. Après refroidissement à TA, un solide a été obtenu par filtration puis traité dans un extracteur de Soxhlet avec du chloroforme pendant une nuit. La solution de chloroforme a été évaporée pour obtenir **L5** pur (575 mg, 80 %).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 8.98 (d, $J = 1.77$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.57 (d, $J = 8.60$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.18 (d, $J = 8.46$ Hz, 4H, $\text{H}_{a,a'}$), 8.09 (dd, $J = 2.4$ Hz, 8.38 Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 7.75 (d, $J = 8.39$ Hz, 4H, $\text{H}_{b,b'}$) 3.96 (s, 6H, OCH_3)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 1723 (C=O) 1276 (C-O)

❖ *4,4'-(2,2'-bipyridyl-5,5'-diyl)dibenzoïc acid* : **L5-ac** (synthèse réalisé à l'ENS Lyon)

L5-ac a été préparé en adaptant le protocole décrit dans la littérature.^[7] Tout d'abord **L5** (500 mg, 1.178 mmol) a été dissous dans un mélange de NaOH (aq) 6 M et d'éthanol (50/50) puis a été porté à reflux pendant une nuit. Après refroidissement à TA, la solution a été acidifiée avec 2 M HCl et centrifugée. Le solide a été lavé successivement avec de l'eau, de l'éthanol et de l'éther, puis séché sous vide pour obtenir le **L5** sous forme de solide (415 mg, 89 %).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, δ/ppm) : 9.13 (d, $J = 1.67$ Hz, 2 H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.56 (d, $J = 8.33$ Hz, 2 H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.36 (dd, $J = 8.3$ Hz, 2.38 Hz, 2 H, $\text{H}_{4,4'}$), 8.09 (d, $J = 8.60$ Hz, 4 H, $\text{H}_{a,a'}$), 7.98 (d, $J = 8.60$ Hz, 4 H, $\text{H}_{b,b'}$)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 1690 (C=O) 1300 (C-O)

III.4. Synthèses des Ligands L6 et L6-ac

L6-ac a été synthétisé à partir du protocole décrit par Davis et al.^[9] mais avec quelques modifications, puis ce ligand subit une estérification pour obtenir **L6** (Figure 4).

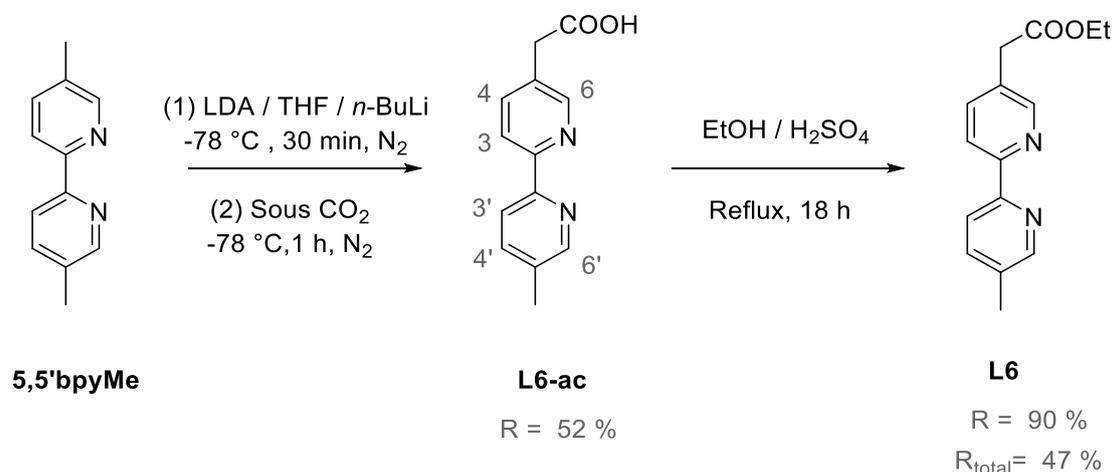


Figure 4 : Schéma réactionnel de la synthèse de L6-ac et L6.

❖ 2-(5'-Methyl-(2,2'-bipyridine)-5-yl)acetic acid : **L6-ac** (synthèse réalisée à l'IPCMS)

Dans 5 mL de THF anhydre contenant la Di-isopropylamine (1.61 mL, 13.0 mmol), *n*-BuLi (7.04 mL, 11.3 mmol) a été additionné goutte à goutte, sous Ar et à -78 °C. Après 30 min, le Lithium diisopropylamine (LDA) a été transféré par canule à -78 °C, sous Ar dans une solution de 5,5'bpyMe (2.0 g, 10.9 mmol) dans 25 mL de THF anhydre sous Ar. Le mélange réactionnel a été laissé sous vive agitation et sous Ar, à -78 °C durant 1 h puis à TA durant 2 h. Un solide de couleur jaune a été observé. 2 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Après évaporation des solvants, un résidu jaune a été obtenu, auquel une solution basique de NaOH 1 M (50 mL) puis de l'hexane (50 mL) ont été additionnés. Tout était soluble. Les deux phases ont été décantées et la phase organique a été extraite avec une solution aqueuse de NaOH 1 M (2 x 50 mL). Les phases aqueuses ont été rassemblées et le pH ajusté à 5 par addition d'une solution aqueuse d'HCl (3 M). Après évaporation de la phase aqueuse, sous agitation du CH₃OH (50 mL) a été ajouté. Le mélange a été filtré et le filtrat évaporé puis recristallisé à chaud dans l'EtOH avec addition d'éther de pétrole. Les solvants ont ensuite été évaporés jusqu'à l'apparition d'un précipité. Après 24 h à TA, le solide a été filtré puis lavé à l'Et₂O (2 x 5 mL) et séché sous vide sur une pompe à palettes. On obtient un solide ivoire, **L6-ac** (1.3 g, 6.09 mmol, 52 %).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, MeOD, δ/ppm) : 8.58 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, H_6), 8.49 (d apparent, 1H, H_6'), 8.17 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 7.89 (dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, 1H, H_4), 7.77 (dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, 1H, H_4'), 3.59 (s, 2H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3)

IR (Csl, v/cm^{-1}) : 3475 (OH), 1627 (C=O), 1387 (C-O)

❖ 5'-methyl-(2,2'-bipyridine)-5-carboxylic ester: **L6** (synthèse réalisée à l'IPCMS)

L6 a été obtenu en réalisant une estérification du composé **L6-ac** (400 mg, 1.75 mmol). Le protocole utilisé a été identique à celui décrit pour la synthèse de **L1** (cf. ci-dessus). Le rendement a été de 90 % (400 mg)

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 8.57 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H_6), 8.50 (d apparent, H_6'), 8.33 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H_3'), 8.27 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_3'), 7.76 (dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, 1H, H_4), 7.62 (dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1H, H_4'), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2), 3.67 (s, 2H, CH_2), 2.39 (s, 3H, CH_3), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3)

IR (Csl, v/cm^{-1}) : 1731 (C=O)

III.5. Synthèses des complexes : $[\text{Re}(\text{Lx})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et $[\text{Re}(\text{Lx-ac})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ avec $x = 1$ à 6

Les complexes ont été synthétisés en mélangeant le précurseur $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ commercial et les différents ligands en proportion équimolaires dans un solvant qui a ensuite été porté à reflux. À l'exception de **ReL5** et **ReL5-ac**, qui eux, ont été obtenus en chauffant sous micro-ondes (MW) (Figure 5). Toutes les synthèses sont réalisées sous atmosphère Ar et le ballon réactionnel est couvert de papier aluminium pour prévenir d'une éventuelle décarbonylation du complexe final sous l'effet de la lumière.

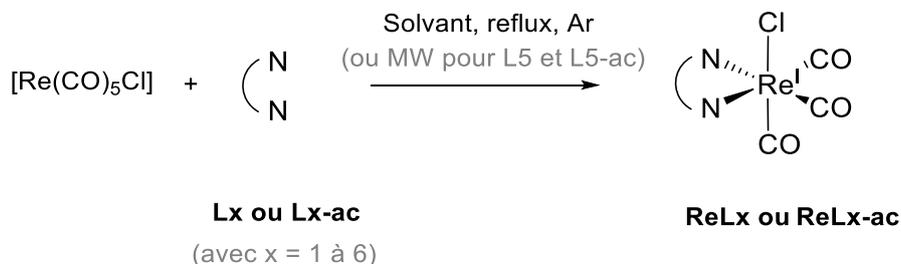


Figure 5 : Synthèse des complexes ReLx et ReLx-ac .

❖ $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ & $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{CN}](\text{PF}_6)$: **Re-bpy** et **Re-bpy-CH₃CN**

Ces deux complexes étaient disponibles au laboratoire.^[10]

❖ $[\text{Re}(\text{L1-ac})(\text{CO})_3\text{Cl}]$: **ReL1-ac**

ReL1-ac a été obtenu avec un rendement proche de 99 % en utilisant le protocole décrit par Wang et al.^[11]

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 14.32 (s*, OH), 9.34 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.76 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H, $\text{H}_{4,4'}$) *signal large

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 2016, 1914, 190 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1733, (C=O), 1132 (C-O)

IR ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M NBuPF_6 , ν/cm^{-1}) : 2025, 1919, 1907($\text{C}\equiv\text{O}$)

❖ $[\text{Re}(\text{L1})(\text{CO})_3\text{Cl}]$: **ReL1**

ReL1 a été synthétisé par une méthode inspirée de la procédure publiée décrivant la préparation du complexe **ReL1-ac**. **L1** (136 mg, 0.50 mmol) et $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (185 mg, 0.50 mmol) ont été ajoutés dans 50 mL de MeOH. La suspension a été chauffée à reflux sous Ar et une solution rouge homogène a été obtenue après 24 h. Le MeOH a été évaporé sous vide et la poudre rouge formée a été lavée avec de l'éther pour donner **ReL1** pur (286 mg, 0.49 mmol ; R = 98 %)

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 9.61 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.68 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.8 Hz, 2H, $\text{H}_{4,4'}$), 8.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 4.07 (s, 4H, CH_3).

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 2026, 1915, 1878 ($\text{C}\equiv\text{O}$) 1743, 1726 (C=O), 1290, 1271 (C-O)

IR ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M NBuPF_6 , ν/cm^{-1}) : 2021, 1921, 1907 ($\text{C}\equiv\text{O}$) 1739 (C=O), 1298 (C-O)

UV-Vis dans $\text{CH}_3\text{CN} / \lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) : 307 (25960), 417 (2480)

AE : % calculés pour $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{O}_7\text{Re}$: C, 35.33; H, 2.09; N, 4.85 / % obtenus : C, 35.33; H, 2.13; N, 4.70

❖ $[\text{Re}(\text{L1})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})], \text{PF}_6$: **ReL1-CH₃CN**

ReL1-CH₃CN a été obtenu en s'inspirant de la procédure décrite par Amaral et al.^[12] Le complexe **ReL1** (50 mg, 0.08 mmol) a été dissous dans 40 mL d'acétonitrile. AgOtf (20 mg, 0.08 mol) dissous dans 3 mL d'acétonitrile a été ajouté à la solution orange de **ReL1**. Le mélange a été chauffé à reflux sous Ar (6 h) et devient jaune avec la formation d'un précipité blanc (AgCl) qui a été filtré sur célite. 3 mL d'une solution aqueuse de NH_4PF_6 (65 mg, 0.40 mol) ont été ajoutés au filtrat et laissés sous agitation pendant 10 min. Le NH_4Otf généré

(précipité blanc) a été filtré. La solution a été évaporée sous vide jusqu'à obtenir 3 mL. Un précipité est observé par addition d'éthanol. La poudre jaune a été filtrée, lavée successivement à l'eau et à l'éther, puis séchée pour donner 35 mg (0.05 mmol) de produit pur (R = 60 %).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CD_3CN , δ/ppm) : 9.46 (s, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.77 (dd, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4'}$), 8.64 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 4.04 (s, 6H, OCH_3), 2.05 (s, 3H, NCCH_3)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 2040, 1943, 1909 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1742 ($\text{C}=\text{O}$), 1296 ($\text{C}-\text{O}$), 842, 558 (P-F)

IR ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M NBuPF_6 , ν/cm^{-1}) : 2044, 1942 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1738 ($\text{C}=\text{O}$), 1298 ($\text{C}-\text{O}$)

❖ $[\text{Re}(\text{L2})(\text{CO})_3\text{Cl}]$: **ReL2**

Le complexe a été obtenu en s'inspirant d'une procédure précédemment décrite dans la littérature.^[13] **L2** (126 mg, 0.28 mmol) et $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (100 mg, 0.28 mmol) ont été dissous dans 50 mL de toluène et chauffés à reflux pendant 4h sous Ar. Après refroidissement à TA, le solvant a été concentré sous vide et le précipité jaune a été obtenu après addition d' Et_2O . Le produit a ensuite été filtré pour obtenir **ReL2** avec un rendement de 82 % (174 mg, 2.28 mmol).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 8.90 (s, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.11 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4'}$), 4.22-4.05 (p, 8H, OCH_2), 3.25 (dd, $J = 21.9$ Hz, 3.6 Hz, 4H, CH_2P), 1.34 (q, $J = 7.1$ Hz, 12H, CH_3)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 2021, 1917, 1895 ($\text{C}\equiv\text{O}$) 1651, 1479, 1246, 1026, 970

IR ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M NBuPF_6 , ν/cm^{-1}) : 2023, 1918, 1899 ($\text{C}\equiv\text{O}$)

UV-Vis dans CH_3CN $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) : 326 (3120), 372 (12293)

AE : % calculés pour ($\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{Re}$) C, 36.25; H, 3.97; N, 3.68 / % obtenus : C, 35.89; H, 3.90 ; N, 3.53

❖ $[\text{Re}(\text{L3})(\text{CO})_3\text{Cl}]$: **ReL3**

ReL3 a été synthétisé comme décrit pour **ReL1**, avec de légères modifications. **L2** (136 mg, 0.50 mmol) et $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (185 mg, 0.50 mmol) ont été introduits dans 50 mL de MeOH. La solution hétérogène sous Ar a été chauffée à reflux pendant 24 h. Le précipité initialement blanc devient orange. Il a été filtré et lavé avec de l'éther. **ReL3**, (256 mg, 0.44 mmol) un solide orange, a été obtenu avec un rendement de 88 %. Les analyses sont en accord avec la littérature.^[12]

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) : 9.22 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.84 (s, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.09 (dd, $J = 5.6$ Hz, 1.3 Hz, 2H, $\text{H}_{5,5'}$), 4.10 (s, 6H)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 2029, 1916, 1888, 1867 ($\text{C}\equiv\text{O}$) 1732 ($\text{C}=\text{O}$), 1264 ($\text{C}-\text{O}$)

IR ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M NBuPF_6 , ν/cm^{-1}) : 2025, 1922, 1907 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1741($\text{C}=\text{O}$), 124 ($\text{C}-\text{O}$)

UV-Vis dans CH_3CN $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) : 302 (17980) 412 (3500)

AE : % calculés pour $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{O}_7\text{Re}$) C, 35.33; H, 2.09; N, 4.85 / % obtenus : C, 35.27; H, 2.08; N, 4.72

❖ $[\text{Re}(\text{L4})(\text{CO})_3\text{Cl}]$: **ReL4**

ReL4 a été synthétisé de la même façon que **ReL2**. **ReL4**, une poudre jaune a été collectée avec un rendement de 89 % (80.4 mg ,0.10 mmol). Les analyses sont en accord avec la littérature.^[13]

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm) : 8.94 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.24 (s, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 7.43 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5'}$), 4.13 (p, 8H, OCH_2), 3.30 (d, $J = 22.7$ Hz, 4H, CH_2P), 1.32 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 2021, 1904, 1891 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1612, 1480, 982

IR ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M NBuPF_6 , ν/cm^{-1}) : 2022, 1916, 1900 ($\text{C}\equiv\text{O}$)

UV-Vis dans CH_3CN $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) : 291 (11859) 372 (2720)

❖ $[\text{Re}(\text{L5})(\text{CO})_3\text{Cl}]$: **ReL5** (Synthèse réalisée à l'ENS Lyon)

La synthèse a été inspirée d'un protocole publié, mais dans le cas présent une irradiation MW a été utilisée plutôt que le chauffage à reflux.^[14] $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ (190 mg, 0,53 mmol) et **L5** (200 mg, 0,50 mmol) ont été ajoutés dans une fiole pour micro-ondes avec 20 mL d'éthanol, puis dégazé à l'Ar pendant 20 min. Le mélange a été irradié sous micro-ondes pendant 2 h à 150 °C. Après refroidissement à TA et évaporation du solvant, le solide jaune a été lavé avec CH_2Cl_2 pour obtenir le produit pur, avec un rendement de 70 %.

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, DMSO , δ/ppm) : 9.25 (d, 1.90 Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.98 (d, 8.43 Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.75 (dd, 8.48 Hz, 2.08 Hz, 2H, $\text{H}_{4,4'}$), 8.68 (d, 8.68 Hz, 4H, $\text{H}_{a,a'}$), 8.11 (d, 8.68 Hz, 4H, $\text{H}_{b,b'}$), 3.91 (s, 6H, CH_3)

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 2017, 1901 ($\text{C}\equiv\text{O}$) 1725 ($\text{C}=\text{O}$) 1282 ($\text{C}-\text{O}$)

IR ($\text{DMF} + 0.1$ M NBuPF_6 , ν/cm^{-1}) : 2021, 1917, 1898 ($\text{C}\equiv\text{O}$)

UV-Vis dans DMF $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) : 353 (26428)

❖ [Re(L5)(CO)₃Cl] : **ReL5-ac** (synthèse réalisée à l'ENS Lyon)

ReL5-ac a été obtenu en utilisant le même protocole que **ReL5**. Le Rendement du produit pur est de 85 % (300 mg) et les analyses concordent avec la littérature.^[14]

¹H RMN (400 MHz, DMSO, δ /ppm) : 13.21 (br, H), 9.23 (d, $J = 1.73$ Hz, 2H, H_{6,6'}), 8.93 (d, $J = 8.68$ Hz, 2H, H_{3,3'}), 8.70 (dd, $J = 8.45, 1.82$ Hz, 2H, H_{4,4'}), 8.13 (d, $J = 8.34$ Hz, 4H, H_{a,a'}), 8.05 (d, $J = 8.46$ Hz, 4H, H_{b,b'})

IR (Csl, ν /cm⁻¹) : 2023, 1898 (C≡O) 1694(C=O)

IR (DMF + 0.1 M NBuPF₆, ν /cm⁻¹) : 2021, 1917, 1896 (C≡O)

UV-Vis dans DMF λ_{\max} / nm (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹) : 353 (44256)

❖ [Re(L6)(CO)₃Cl] : **ReL6**

ReL6 a été obtenu en utilisant le protocole décrit pour **ReL1**. [Re(CO)₅Cl] (84.5 mg, 0.23 mmol) et **L6** (60 mg, 0.23 mmol) ont été mélangés dans 25 mL de MeOH, sous atmosphère inerte. Après reflux de 11 h, la solution a été évaporée sous vide et le solide jaune résiduel a été lavé avec Et₂O. Le rendement obtenu était de 64 % (m = 83 mg).

¹H RMN (400 MHz, CD₃CN, δ /ppm) : 8.92 (s, 1H, H₆), 8.85 (s, 1H, H_{6'}), 8.30 (dd, $J = 15.3, 8.4$ Hz, 2H, H_{3,3'}), 8.08 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H₄), 8.01 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H_{4'}), 4.22 – 4.14 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H, CH₂CH₃), 3.84 (s, 2H, CH₂), 2.48 (s, 3H, CH₃), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃)

IR (Csl, ν /cm⁻¹) : 2023, 1933, 1898 (C≡O), 1721 (C=O)

AE : % calculés pour (C₁₈H₁₆ClN₂O₅Re) C, 35.47 ; H, 2.87 ; N, 4.98 / % obtenus : C, 37.47 ; H, 2.85 ; N, 4.78

❖ [Re(L6-ac)(CO)₃Cl] : **ReL6-ac**

Sous atmosphère inerte (Ar), [Re(CO)₅Cl] (158 mg, 0.436 mmol) et **L6-ac** (100 mg, 0.436 mmol) ont été ajoutés dans un mélange de toluène/méthanol (20 mL /10 mL) pour ensuite être porté à reflux (65 °C). Après 18 h de chauffage, un précipité jaune a été obtenu. Il a été filtré et lavé avec Et₂O puis séché sous vide. Un solide jaune a été obtenu, cependant **ReL6-ac** n'est pas pur, car il contient des sels, dont des Cl⁻ qui ont été détectés par VC.

¹H RMN (400 MHz, MeOD, δ /ppm) : 8.56 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H, H₆), 8.47 (d, $J = 0.6$ Hz, 1H, H_{6'}), 8.16 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H_{3,3'}), 7.87 (dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, 1H, H₄), 7.76 (dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, 1H, H_{4'}), 3.58 (s, 2H, CH₂), 2.41 (s, 3H, CH₃).

IR (Csl, ν /cm⁻¹) : 3433 (O-H), 2021, 1935, 1095 (C≡O), 1626 (C=O)

IR (DMF + 0.1 M NBuPF₆, ν /cm⁻¹) : 2018, 1915, 1891(C≡O)

AE : % calculés pour (C₁₆H₁₂ClN₂O₅Re) C, 35.99 ; H, 2.27; N, 5.25 / % obtenus : C, 21.95 ; H, 2.53 ; N, 3.10

III.6. Synthèse des complexes [Ru(L)(CO)₂Cl₂] avec L = L1-ac /L1/L3-ac

➤ Méthode n°1 : Précurseur [Ru(CO)₂Cl₃]₂

❖ *trans*(Cl)-*cis*(CO)[Ru(L1)(CO)₂Cl₂] : **RuL1**

Cette méthode consiste à utiliser le protocole décrit par Kinnunen et al.^[15] mais on obtient un mélange de deux complexes dont la séparation n'a pas été réalisée. À partir du spectre RMN enregistré du mélange de produit obtenu après la synthèse, il est possible d'identifier les deux composés : (les rendements sont calculés à partir des intégrations des protons sur la RMN).

➤ *trans*(Cl)-*cis*(CO)[Ru(L1)(CO)₂Cl₂] (89 %) : ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm) : 9.73 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, H_{6,6'}), 8.71 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 12H, H_{4,4'}), 8.37 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{3,3'}), 4.09 (s, 6H, CH₃)

➤ *trans*(Cl)-*cis*(CO)[Ru(L1)(CO)₂(COOMe)Cl] (11 %) : ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm) : 9.53 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H, H_{6,6'}), 8.65 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 2H, H_{4,4'}), 8.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H_{3,3'}), 4.09 (s, CH₃) 4.06 (s, 6H, CH₃)

IR (Csl, ν /cm⁻¹) : 2063, 1996, 1969 (petite) (C≡O) ; 1739, 1726 (C=O) ; 1296 (C-O)

❖ *trans*(Cl)-*cis*(CO)[Ru(L1-ac)(CO)₂Cl₂] : **RuL1-ac**

La synthèse de **RuL1-ac** a été inspirée par un protocole décrit.^[16] Dans une fiole pour micro-ondes, [Ru(CO)₂Cl₃]₂ (50 mg, 0.195 mmol) et **L1-ac** (50 mg ; 0.220 mmol) ont été ajoutés avec 2 mL d'H₂O et 1 mL de HCl (37 %). Le flacon a été scellé puis la solution a été dégazée à N₂ et irradiée par MW pendant 3 h à 150 °C. Le solide résultant jaune a été filtré et lavé à l'eau afin de réaliser une RMN du produit brut. Dans ce cas, un mélange *cis*(Cl)-*cis*(CO)+*trans*(Cl)-*cis*(CO) + ligand a été obtenu avec les proportions respectives de 9/25/66 %.

Le mélange H₂O/HCl a été remplacé par 5 mL de THF ou de MeOH. Avec ces deux solvants, après irradiation à 135 °C pendant 30 min, une solution brune/verte a été obtenue. Le solvant a été évaporé et une RMN du brut a été réalisée. Les proportions dans le mélange dépendent

du solvant puisque dans THF il y a 60/40/0 alors que dans MeOH, 75/25/0 pour *cis(Cl)-cis(CO)/trans(Cl)-cis(CO)/ligand*, respectivement. À partir du spectre RMN enregistré du mélange de produit obtenu après la synthèse, il est possible d'identifier les deux composés : (les rendements sont calculés à partir des intégrations des protons sur la RMN) :

➤ *trans(Cl)-cis(CO)[Ru(L1-ac)(CO)₂Cl₂]* : ¹H RMN (400 MHz, C₂D₆OS, δ/ppm)

9.47 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H, H_{6,6'}), 9.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H_{3,3'}), 8.82 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 2H, H_{4,4'})

➤ *cis(Cl)-cis(CO)[Ru(L1-ac)(CO)₂Cl₂]* : ¹H RMN (400 MHz, C₂D₆OS, δ/ppm) :

9.93 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 9.32 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 8.98 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.92 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H),

8.82 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 2H), 8.69 (dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 2H)

➤ Méthode n°2 : Précurseur [Ru(CO)₂Cl₂]_n

La seconde méthode est basée sur la méthode décrite par Anderson et al.^[17] (Figure 6). Tout d'abord le polymère [Ru(CO)₂Cl₂]_n a été synthétisé en s'inspirant du récent protocole, décrit par Wang et al.^[18]

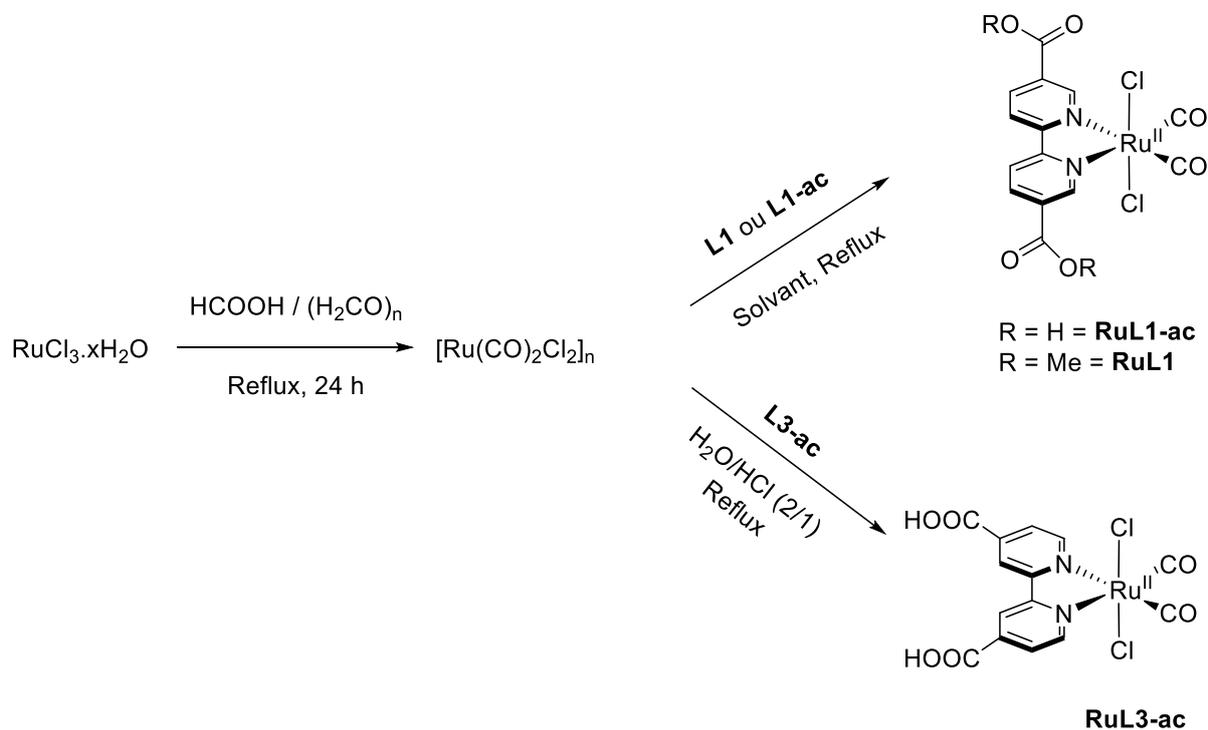


Figure 6 : Synthèse des complexes RuL1, RuL1-ac et RuL3-ac.

❖ $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$

Dans un ballon bicol de 150 mL, les deux solides, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (500 mg) et le paraformaldéhyde (206 mg), ont été mélangés, puis placés sous Ar. 40 mL d' HCOOH (90 %) purgés à l'argon ont été transférés dans le mélange de solides via une canule. La solution, qui est devenue orange foncé, a ensuite été portée à reflux pendant au moins 6 h. Après 1 h de reflux, la solution est devenue verte, puis après 6 h, jaune clair.

Il se peut qu'après 6 h la solution n'ait pas changé de couleur, ou même qu'elle soit devenue bleue. Dans ce cas, 20 mL d' HCOOH dégazés ont été ajoutés au mélange à TA, puis le reflux a été repris pendant 12 h supplémentaires. Lorsque la solution a pris une teinte jaune, elle a été placée au réfrigérateur (4 °C) pendant au moins 12 h. Ensuite, le solvant a été éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif pour obtenir une huile. Il est nécessaire d'évaporer sous vide en utilisant une pompe à palettes pour obtenir un solide jaune. Celui-ci a été lavé deux fois avec du cyclohexane (2 x 50 mL) et séché. Aucune autre purification n'est nécessaire pour la synthèse des complexes **RuL1** et **RuL1-ac**. Le rendement obtenu était de 92 % (431 mg).

$\underline{\text{IR}}$ (Csl, ν/cm^{-1}) : 2077, 2021 ($\text{C}\equiv\text{O}$) ; le pic observé à 2148 correspond à $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$

❖ *trans*(Cl)-*cis*(CO)[Ru(L1)(CO)₂Cl₂] : **RuL1**

Le polymère $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ (40 mg, 0,191 mmol) a été dissous dans 15 mL de THF, puis dégazé à l'Ar. Ensuite, le ligand **L1** (52 mg, 0,191 mmol) a été ajouté, et le mélange a été porté à reflux pendant 2 h. Après refroidissement de la solution, le solvant a été partiellement évaporé, et 10 mL de cyclohexane ont été ajoutés pour initier la précipitation du complexe, qui a ensuite été filtré. Si le produit brut contient encore du ligand, alors le solide est dissous dans 10 mL d'acétonitrile (ACN) et filtré sur célite. Le filtrat vert a été récupéré, évaporé, puis 10 mL de cyclohexane ont été ajoutés pour précipiter le complexe. Celui-ci a été filtré et lavé avec du cyclohexane pour obtenir **RuL1**, avec un rendement de 62 % ($m = 59$ mg).

$\underline{^1\text{H RMN}}$ (400 MHz, CD_3CN , δ/ppm) : 9.60 (s, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.79 (dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4'}$), 8.68 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 4.04 (s, 6H, CH_3)

$\underline{\text{IR}}$ (Csl, ν/cm^{-1}) : 2062, 1996 ($\text{C}\equiv\text{O}$) ; 1734 ($\text{C}=\text{O}$) ; 1296 ($\text{C}-\text{O}$)

$\underline{\text{IR}}$ ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, ν/cm^{-1}) : 2066, 2005 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1742 ($\text{C}=\text{O}$)

❖ *trans*(Cl)-*cis*(CO)[Ru(L1-ac)(CO)₂Cl₂] : **RuL1-ac**

Dans un ballon tricol, le ligand **L1-ac** (108 mg, 0.440 mmol) et $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ (100 mg, 0.440 mmol) ont été mis en suspension dans un mélange de 5 mL d'eau et de 2.5 mL de HCl

(37 %), en conditions inertes. Le polymère s'est solubilisé tandis que le ligand est resté insoluble. Le mélange a été porté à reflux (90 °C) pendant 18 h (en recouvrant le réacteur avec du papier aluminium). Un précipité jaune a été obtenu, filtré et lavé avec de l'eau pour éliminer toute trace d'HCl. À ce stade, on obtient un mélange 50:50 de complexe et de ligand. Le mélange a été extrait avec du THF en filtrant la solution jaune sur célite. Le filtrat a été en partie évaporé, puis environ 10 mL de cyclohexane ont été ajoutés pour initier la précipitation du complexe. Le solide de couleur jaune-verte a été filtré et lavé avec du cyclohexane. **RuL1-ac** a été obtenu avec un rendement de 46 % soit une masse de 96 mg.

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, δ/ppm) : δ 14.43 (s, 2H, OH), 9.46 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 9.04 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.82 (dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,4'}$).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CD_3CN , δ/ppm) : δ 9.59 (d, 1.2 Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.77 (dd, 8.4, 1.7 Hz, 2H, $\text{H}_{4,4'}$), 8.67 (d, 8.4 Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$).

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 3455 (O-H) ; 2066, 2009, 1992 ($\text{C}\equiv\text{O}$) ; 1732 (C=O) ; 1278 (C-O)

IR ($\text{CH}_3\text{CN} + 0.1$ M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, ν/cm^{-1}): 2066, 2006 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1742 (C=O)

❖ *trans(Cl)-cis(CO)-[Ru(L3-ac)(CO)₂Cl₂]* : **RuL3-ac**

RuL3-ac a été obtenu selon le même mode opératoire que **RuL1-ac**. Toutefois ce complexe contient des sous-produits, dont le complexe *cis(Cl)-cis(CO)* à environ 9 % de rendement déduit du spectre RMN. Ci-dessous sont présentés les déplacements chimiques de **RuL3-ac**.

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, δ/ppm) : 14.39 (s, 1H, OH), 9.44 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 9.20 (s, 2H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.22 (dd, $J = 5.6, 1.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5'}$).

IR (Csl, ν/cm^{-1}) : 3491 (O-H) ; 2069, 2006 ($\text{C}\equiv\text{O}$) ; 1743, 1708 (C=O) ; 1220 (C-O)

IV. Matériaux

IV.1. Techniques de caractérisation

➤ *Matériaux caractérisés à l'IPCM*

Spectroscopie infrarouge (IR) : Les spectres FTIR des composés ont été obtenus en mode réflexion totale atténuée (ATR) sur un spectromètre SpectrumII (PerkinElmer).

Diffraction des rayons X de la poudre (PXRD) : Les diagrammes PXRD ont été enregistrés avec un diffractomètre Bruker D8advance (CuK α 1 = 0.1540598 nm) équipé d'un détecteur LynxEye discriminant en énergie (dans une géométrie Bragg-Brentano).

Microscopie électronique à balayage (SEM) : Les images SEM ont été obtenues avec un JEOL 6700F (microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ, fonctionnant à 3 kV en mode SEI).

Spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS EDAX) : Le spectromètre est couplé à un SEM et les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope Zeiss GeminiSEM-500 équipé d'un canon à émission de champ (FEG). Des analyses qualitatives ont été effectuées à une énergie de 5 keV, de sorte que le signal EDS provenait de la surface des échantillons.

Analyse élémentaire (AE) : Les analyses élémentaires C, H et N ont été effectuées au service commun d'analyses de l'Université de Strasbourg.

Spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES) : Les teneurs en métaux ont été déterminées après dissolution dans l'acide nitrique à 170°C dans un autoclave fermé. Les analyses ont été réalisées par la plateforme d'analyse de l'Ecole de Chimie Polymères et Matériaux de Strasbourg.

Les analyses thermiques (TGA-TDA) : Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un système TA Instruments, modèle SDT Q600 (vitesses de chauffage de 5°C min⁻¹ sous un courant d'air, en utilisant des creusets en platine).

➤ *Matériaux caractérisés à l'ICCM*

IR : Les spectres FTIR ont été enregistrés avec un spectromètre Nicolet 5,700 de Thermo Electron Corporation en utilisant la technique des pastilles de KBr.

PXRD : Les diagrammes de PXRD ont été enregistrés avec un diffractomètre automatisé Philips X'Pert utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154051 \text{ nm}$), sur la plage $2-70^\circ$ (2θ).

SEM : Les morphologies des poudres montées sur des languettes adhésives en carbone conducteur et des films déposés sur GC ou CP ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ Zeiss Supra 55 FEG-VP fonctionnant à 3 kV.

AE : La composition métallique des LDH a été déterminée par spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES Agilent 5800). Avant l'analyse, les échantillons ont été minéralisés par dispersion dans 6 mL de HNO_3 (69 %) et 2 mL de HCl (37 %) et chauffés à 230°C pendant 1 h par irradiation micro-ondes (Anton-Paar Multiwave 5000). Les teneurs en CHNS des matériaux hybrides ont été mesurées à l'aide d'un Thermo Scientific CHNS/O FlashSmart.

Spectroscopie (UV-Vis) : Un spectrophotomètre Shimadzu v-2400 a été utilisé.

IV.2. Synthèses des matériaux

CHAPITRE II :

❖ $\text{Zn-LSH}[\text{Re}(5,5'\text{bpy}(\text{COO}^-)_2)(\text{CO})_3(\text{OH})]$: Zn-LSH-ReL1-ac (synthétisé à l'IPCMS)
 150 mg (274 μmol) de $[\text{Re}(5,5'\text{bpy}(\text{COOH})_2)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ont été dissous dans 15 mL d'eau et le pH a été ajusté à 7.6 avec une solution aqueuse de NaOH (0.2 M). 170 mg (0.57 μmol) de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$ ont été dissous dans 10 mL d'eau et 10 mL d'une solution de NaOH 1.1 M. Les trois solutions ont été purgées à l'Ar. La solution contenant le complexe de rhénium a ensuite été transférée dans un ballon tricol de 100 mL à $T = 28^\circ\text{C}$. La solution de nitrate de zinc et la solution de NaOH ont été transférées dans deux ampoules à addition et ont été ajoutées lentement et simultanément à la solution de complexe de rhénium, sous léger bullage d'Ar, pendant 1 h. Le mélange réactionnel a ensuite été centrifugé et le précipité lavé avec de l'eau et de l'éthanol.



AE (ICP-AES) % calculés (% obtenus) : C, 17.45 (17.22) ; H, 2.28 (2.12) ; N, 2.50 (2.68), Re ; 18.3(4) (17.8) ; Zn ; 28.9, (31.2)

AE (SEM-EDS) : % calculés (% obtenus) : Re, 22.0 (17.8) ; Zn, 31.0 (31.2)

❖ Zn-LSH-DS ($Zn_5(OH)_8(DS)_2$) :

Le LSH a été synthétisé à l'ICCF, selon la procédure décrite dans la littérature.^[19]

❖ MgAl-LDH-ReL1-ac & MgAl-LDH-ReL5-ac :

Les deux LDH ont été synthétisés à l'ICCF et la procédure de synthèse est décrite dans un rapport de stage.^[20]

CHAPITRE III :

❖ Zn-LSH-FeTSPP, Zn_2Cr -LDH-FeTSPP, Zn_2Cr -LDH- NO_3 , Mg_2Al -LDH-FeTSPP et Mg_2Al -LDH- NO_3

Les LDH ont été synthétisés à l'ICCF et à l'IPCMS. Les procédures de synthèses sont décrites dans notre publication.^[21] Les diagrammes PDRX sont présentées Figure 7.

$[Zn_2Cr(OH)_6(FeTSPP)_{0.25} \cdot 2H_2O]$

AE : % calculés (% obtenus) : Zn, 22.99 (19.50) ; Cr, 9.14 (7.67) ; Fe, 2.45 (2.79) ; C, 23.21 (23.62) ; H, 2.81 (2.83) N, 2.46 (2.47)

$[Zn_5(OH)_{8.40}(FeTSPP)_{0.40} \cdot 9H_2O]$

AE % calculés (% obtenus) : Zn, 31.78 (32.00) ; Fe, 2.17 (2.12) ; C, 20.55 (21.72) ; H, 3.53 (3.29) ; N, 2.18 (2.28)

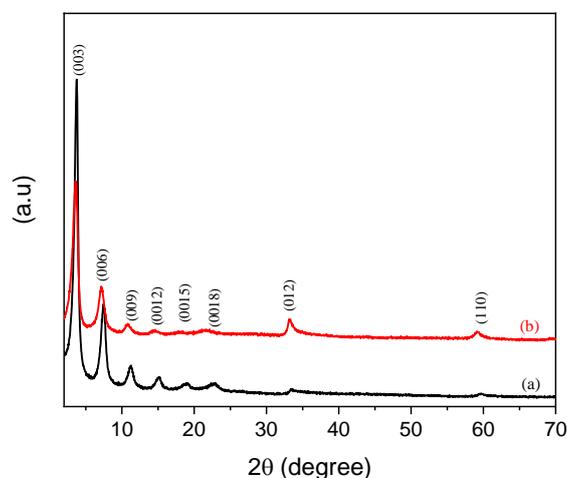


Figure 7 : Diagrammes PDRX (a) $ZnCr$ -LDH-FeTSPP et (b) Zn-LSH-FeTSPP.^[21]

CHAPITRE V :**❖ $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-DS}$, $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-CO}_3$, $\text{Cu}_5\text{Al-LDH-CO}_3$ et $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-OAc}$:**

Les LSH ont été synthétisés à l'ICCF et sont décrits dans une thèse (excepté $\text{Cu}_2\text{Al-LDH-DS}$ qui n'a pas été décrit dans la thèse et qui n'est pas encore publié).^[22]

❖ Cu-LSH-DS ,^[23] Cu-LSH-DSO ,^[24] Cu-LSH-OAc ^[25] :

Les matériaux ont été synthétisés à l'IPCMS et leur synthèse a été adaptée de procédures déjà décrites dans la littérature.

V. Bibliographie

- [1] I. Yildiz, J. Mukherjee, M. Tomasulo, F. M. Raymo, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 814–820.
- [2] S. Yamazaki, *Synth. Commun.* **2019**, *49*, 2210–2218.
- [3] A. Ayyapanpillai, S. Sivaramapanicker, D. P. Kizhumuri, J. Purushothaman, *World Intellectual Property Organization* **2013**, *WO/2011/033531*.
- [4] K.-Y. Liu, C.-Y. Ko, K.-C. Ho, K.-F. Lin, *Polymer* **2011**, *52*, 3318–3324.
- [5] I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. A. Bignozzi, P. Qu, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6073–6079.
- [6] S. A. Archer, T. Keane, M. Delor, E. Bevon, A. J. Auty, D. Chekulaev, I. V. Sazanovich, M. Towrie, A. J. H. M. Meijer, J. A. Weinstein, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 18239–18251.
- [7] C. Wang, J.-L. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19895–19908.
- [8] Z. He, M. Li, W. Que, P. J. Stang, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3120–3124.
- [9] H. J. Davis, G. R. Genov, R. J. Phipps, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13351–13355.
- [10] R. Deeba, Approche Électrochimique de l'activation Moléculaire Catalytique de La Liaison N-O : Application Aux Molécules Protoxyde d'azote et de l'oxyde de Pyridine, Thèse, Université Grenoble Alpes, **2023**.
- [11] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445–13454.
- [12] R. C. Amaral, N. Y. M. Iha, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 13081–13087.
- [13] M. Braumüller, M. Schulz, M. Staniszewska, D. Sorsche, M. Wunderlin, J. Popp, J. Guthmüller, B. Dietzek, S. Rau, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9216–9228.
- [14] R. Huang, Y. Peng, C. Wang, Z. Shi, W. Lin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4358–4362.
- [15] T.-J. J. Kinnunen, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 8–15.
- [16] E. Eskelinen, S. Luukkanen, M. Haukka, M. Ahlgrén, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2745–2752.
- [17] P. A. Anderson, G. B. Deacon, K. H. Haarmann, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. A. Reitsma, B. W. Skelton, G. F. Strouse, N. C. Thomas, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6145–6157.
- [18] L. Wang, L. Wang, S. Yuan, L. Song, H. Ren, Y. Xu, M. He, Y. Zhang, H. Wang, Y. Huang, T. Wei, J. Zhang, Y. Himeda, Z. Fan, *Appl. Catal. B: Environ.* **2023**, *322*, 122097.
- [19] J. Demel, J. Pleštil, P. Bezdička, P. Janda, M. Klementová, K. Lang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24702–24706.
- [20] J. Dégiral, Synthèse et Caractérisation d'Hydroxydes Doubles Lamellaires Hybrides Pour l'électroréduction Du CO₂, Rapport de Stage ING.1, Université de Clermont Auvergne, **2023**.
- [21] A. Tarhini, J. Aguirre-Araque, M. Guyot, C. Costentin, G. Rogez, S. Chardon-Noblat, V. Prevot, C. Mousty, *Electrocatalysis* **2022**, *14*, 111–120.

- [22] A. Tarhini, Etude d'hydroxydes Doubles Lamellaires Pour La Réduction Électro-Catalytique Du CO₂, Thèse, Université de Clermont Auvergne, **2023**.
- [23] Q. Evrard, C. Leuvrey, P. Farger, E. Delahaye, P. Rabu, G. Taupier, K. D. Dorkenoo, J.-M. Rueff, N. Barrier, O. Pérez, G. Rogez, *Crystal Growth & Design* **2018**, *18*, 1809–1817.
- [24] M. Kurmoo, P. Day, A. Derory, C. Estournès, R. Poinot, M. J. Stead, C. J. Kepert, *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 452–459.
- [25] P. Rabu, S. Rouba, V. Laget, C. Hornick, M. Drillon, *Chem. Commun.* **1996**, 1107–1108.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de la conversion du dioxyde de carbone (CO_2) par voie électrochimique. Dans le cadre d'un projet ANR, en collaboration avec deux autres unités de recherche, nous avons travaillé sur l'élaboration de nouveaux catalyseurs hybrides pour la réaction de réduction du CO_2 (RRCO₂). Ces matériaux sont composés d'hydroxydes simples ou doubles lamellaires (LSH/LDH) et de catalyseurs organométalliques de la RRCO₂, fonctionnalisés par des groupes anioniques du type carboxylates, sulfonates et phosphonates. Le premier axe de recherche est relatif à l'étude spectroélectrochimique (UV-Vis et IR) en solution de complexes rhénium(I) bipyridine (bpy) carbonyle modèles, et à l'impact de la connexion électronique des substituants de la bpy, via des liaisons directes ou via des espaceurs tel que méthylène ou phénylène, avec le centre métallique. Les études révèlent les mécanismes de réduction de ces complexes et montrent que la déconnexion électronique des substituants du ligand bpy, servant à l'immobilisation des complexes dans les matériaux, avec le centre métallique du complexe est primordiale pour conserver les propriétés catalytiques. Par la suite, l'intercalation de complexes de rhénium dans des LSH/LDH à base de Zinc et Mg-Al a été réalisée. Des études préliminaires par voltammétrie cyclique montrent le potentiel de ce type de matériaux hybrides pour la catalyse de l'électroréduction du CO_2 . La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'intercalation d'une porphyrine de fer dans des LSH/LDH, ainsi qu'à l'étude des propriétés électrocatalytiques des matériaux résultants pour la RRCO₂. L'analyse électrochimique indique que les porphyrines de fer ont une très faible activité lorsqu'elles sont immobilisées dans ce type de matériaux, le plus stable étant obtenu avec un LDH. Cette partie de notre étude a permis de mettre en évidence la non innocence des matériaux LDH/LSH, hôtes de porphyrine de Fe, pour la catalyse de réduction des protons durant la RRCO₂. La troisième partie décrit l'étude des propriétés électrochimiques de complexes Ru carbonyle, dont la bpy est substituée en position 5,5' par une fonction ester ou acide, au vu de leur immobilisation dans des LSH/LDH. Finalement, nous nous sommes intéressés à l'électroactivité et aux propriétés catalytiques intrinsèques des matériaux LSH/LDH à base de Cu. En effet, lorsque des feuilletts hydroxylés contiennent du cuivre après réduction, les matériaux métalliques électrogénérés sont des catalyseurs de la RRCO₂ en acide formique en milieu aqueux avec un rendement faradique de l'ordre de 40 %.

Abstract

This thesis was undertaken in the context of the electrochemical conversion of carbon dioxide (CO_2). As part of an ANR project, in collaboration with two other research units, we worked on the development of new hybrid catalysts for the CO_2 reduction reaction (CO_2RR). These materials are composed of single or double lamellar hydroxides (LSH/LDH) and organometallic CO_2RR catalysts, functionalized by anionic groups such as carboxylates, sulphonates and phosphonates. The first area of research relates to the spectroelectrochemical (UV-Vis and IR) study in solution of model rhenium(I) carbonyl bipyridine (bpy) complexes, and the impact of the electronic connection of the bpy substituents, via direct bonds or via spacers such as methylene or phenylene, with the metal center. The studies reveal the reduction mechanisms of these complexes and show that the electronic disconnection of the substituents of the bpy ligand, used to immobilise the complexes in the materials, with the metal centre of the complex is essential to retain the catalytic properties. The intercalation of rhenium complexes in Zn and Mg-Al-based LSH/LDH was then carried out, and preliminary studies using cyclic voltammetry show the potential of this type of hybrid material to catalyse the electroreduction of CO_2 . The second part is devoted to the study of the intercalation of an iron porphyrin in LSH/LDH, as well as to the study of the electrocatalytic properties of the resulting materials for CO_2RR . Electrochemical analysis indicates that iron porphyrins have very low activity when immobilised in this type of material, the most stable being obtained with an LDH. This part of our study highlighted the non-innocence of LDH/LSH materials, which host Fe porphyrin, for proton reduction catalysis during CO_2RR . The third part describes the study of the electrochemical properties of Ru carbonyl complexes in which the bpy is substituted in the 5,5' position by an ester or acid function, with a view to their immobilisation in LSH/LDH. Finally, we looked at the electroactivity and intrinsic catalytic properties of Cu-based LSH/LDH materials. Indeed, when hydroxylated sheets contain copper, after reduction the electrogenerated metallic materials are catalysts for CO_2RR in formic acid in aqueous medium with a faradic yield of around 40 %.