

ADS DE CHIMIE

THÈME : LA RPE

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Étude des polymères par résonance paramagnétique électronique », p 1 à 10, Techniques de l'ingénieur, 10 septembre 2001.

Article n°2 : « Un duo gagnant pour la catalyse redox », p 20 à 24, l'Actualité Chimique n°443, septembre 2019.

Article n°3 : « Comment caractériser les complexes (très) réactifs du fer en catalyse ? », p 81 à 82, l'Actualité Chimique n°499, novembre-décembre 2024.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « la RPE : principe et applications » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Étude des polymères par résonance paramagnétique électronique

par **Bernard CATOIRE**

Ingénieur de recherche

Docteur en chimie macromoléculaire

Responsable de la spectroscopie RPE, ENSAM, Paris

1. Principes de base de la RPE	P 3 766 - 2
2. Applications de la RPE à l'étude des polymères	— 3
2.1 Polymérisation radicalaire	— 3
2.2 Dégradation des polymères.....	— 4
2.2.1 Irradiations aux UV, aux rayons γ , aux électrons accélérés	— 4
2.2.2 Ozonisation	— 5
2.2.3 Stabilisants.....	— 5
3. Sondes et marqueurs paramagnétiques (<i>spin probe, spin label</i>)	— 6
4. Conclusion	— 7
Références bibliographiques	— 8

Cet article se propose de donner un aperçu non exhaustif sur l'apport de la résonance paramagnétique électronique (RPE) à l'étude des polymères. Parmi les applications, citons **l'étude des processus de polymérisation, de dégradation, de stabilisation et d'ennoblissement**. À la suite des travaux de McConnel [1], l'emploi de sondes radicalaires nitroxydes a ouvert de nouveaux domaines d'utilisation. Ces sondes ont permis d'obtenir des informations sur les microstructures des polymères et la viscosité locale des milieux dans lesquels elles se trouvent incorporées [2] [3].

La RPE, en raison de sa spécificité et de sa grande sensibilité (10^{-9} mol/L), permet une **détection directe des radicaux libres**. Un radical libre est une molécule ou une fraction de molécule comportant une couche électronique externe incomplète, autrement dit une liaison insatisfaite. La mise sur le marché de spectromètres commerciaux en a fait un outil de choix d'une recherche tant fondamentale qu'appliquée.

1. Principes de base de la RPE

La théorie de la RPE est complexe ; de nombreux et excellents ouvrages ont été publiés sur cette technique [4] [5] [6] [7]. Nous en rappellerons ici simplement quelques rudiments de base.

La RPE traditionnelle est une méthode de la spectroscopie hertzienne (9 à 10 GHz). Elle permet de détecter et d'analyser les espèces radicalaires créées dans les polymères à la suite de sollicitations diverses : physiques, chimiques, thermiques ou mécaniques...

Rappelons qu'un électron libre tournant autour de son axe possède un **moment cinétique intrinsèque** appelé **spin** et qui, d'après les lois de la mécanique quantique, peut prendre deux valeurs $S = \pm 1/2$.

À ce moment cinétique correspond un moment magnétique μ ; l'électron se comporte donc comme un petit **dipôle magnétique**. Soumis à un champ magnétique extérieur intense H , ces moments magnétiques vont s'orienter soit dans le sens du champ, soit en sens opposé. À ces deux sens correspondent deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 . Une source extérieure de rayonnement électromagnétique de haute fréquence donne au système un supplément d'énergie $h\nu$, capable à la résonance de faire « basculer » les spins des électrons du niveau d'énergie inférieure vers le niveau supérieur. Il s'ensuit une absorption d'énergie.

La condition de résonance s'écrit :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \mu_B g H$$

avec h constante de Planck,
 μ_B facteur de conversion (magnéton de Bohr),
 H champ magnétique extérieur (électroaimant),
 g facteur caractérisant la position du spectre en champ (défini un peu plus loin).

La **courbe d'absorption**, ou **spectre**, représente l'énergie absorbée par la matière en fonction du champ H . Pour des raisons de sensibilité de l'appareillage, la courbe enregistrée est la dérivée première de la courbe d'absorption.

■ Structure hyperfine

Parmi les interactions auxquelles l'électron est soumis de la part du milieu qui l'entoure, citons l'interaction entre le spin de l'électron et celui du ou des noyaux autour duquel ou desquels l'électron gravite (dans le cas où le noyau possède un moment magnétique de spin). Cette interaction conduit à un spectre à plusieurs raies ($2nI + 1$) où I est le spin du noyau et n le nombre de noyaux équivalents appelé **structure hyperfine**.

La **multiplicité des raies renseigne donc sur la structure chimique du radical que l'on cherche à caractériser**.

Le couplage hyperfin subdivise chacun des niveaux électroniques en sous-niveaux correspondant aux $(2nI + 1)$ valeurs du nombre quantique magnétique nucléaire : $I = 1/2$ dans le cas d'un proton ; $I = 1$, dans celui de l'azote.

La figure 1 **a** montre la structure hyperfine à 2 raies ($I = 1/2$) distantes de 508 G du radical H^\bullet , alors que le radical méthyle



est constitué de 4 raies ($2 \times 3/2 + 1 = 4$). La distance entre deux raies consécutives est de 23 G (figure 1 **b**).

Nota : 1 G (gauss) est égal à 10^{-4} T (tesla).

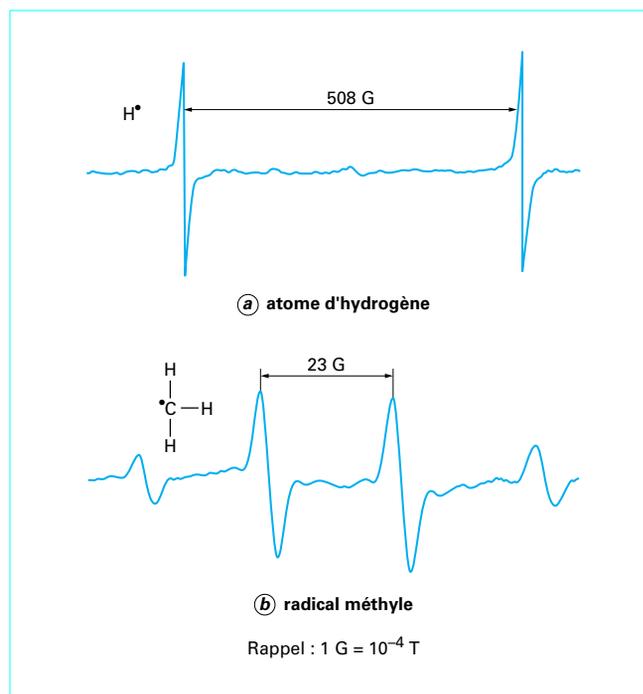


Figure 1 - Spectres RPE

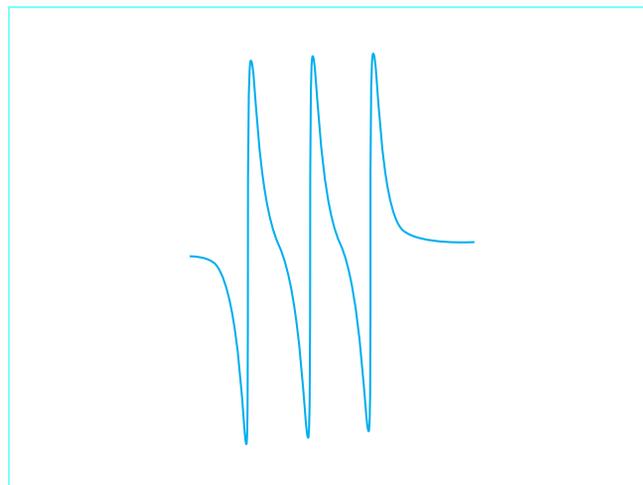


Figure 2 - Allure du spectre RPE d'un radical nitroxyde en solution dans du toluène, enregistré à la température ambiante

La figure 2 montre le spectre d'un radical nitroxyde $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ \text{N} - \bullet\text{O} \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$

en phase liquide. On observe un triplet résultant de l'interaction de l'électron libre avec le noyau d'azote ($I = 1$). Cette molécule stable est couramment utilisée comme **sonde paramagnétique** (*spin probe, spin label*).

Cette différence d'écart hyperfin est due dans le premier cas à la présence de l'électron sur le proton, dans le second, à l'électron se trouvant sur le carbone.

■ Facteur g

Le facteur g définit la position en champ de la raie centrale du spectre. Sa valeur est :

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B H}$$

Elle est proche, dans les cas des radicaux libres, de celle de l'électron libre : 2,0023.

L'écart du facteur g à la valeur de l'électron dépend de la contribution du moment magnétique orbital au moment total μ de l'électron (couplage spin-orbite). Cette interaction lui confère un **caractère anisotrope**.

■ Interaction d'échange

L'interaction d'échange a lieu entre les moments magnétiques électroniques voisins. Elle se manifeste par un rétrécissement dit « d'échange » de la bande d'absorption. La structure hyperfine n'est plus résolue. On observe, en général, une raie unique.

2. Applications de la RPE à l'étude des polymères

L'analyse d'un spectre RPE permet d'évaluer un certain nombre de paramètres (figure 3).

- ΔH : largeur de raie (écart entre maximum et minimum d'une raie de la dérivée de la courbe d'absorption) ;
- a : constante hyperfine (distance entre deux raies consécutives) ;
- h_1, h_0, h_{-1} : intensité des raies ;
- N : nombre de raies ;
- L : largeur globale du spectre.

2.1 Polymérisation radicalaire

De nombreuses réactions de polymérisation sont amorcées ou accélérées par la présence dans le milieu réactionnel de substances susceptibles de générer des radicaux libres (arrachement d'un proton H^\bullet , rupture homolytique de peroxydes ou d'hydroperoxydes...).

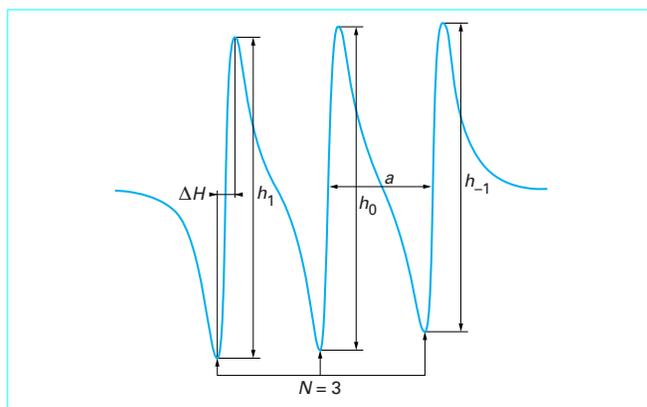
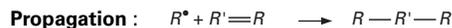
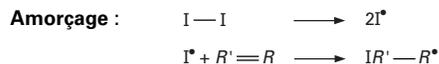


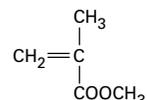
Figure 3 – Spectre RPE d'un radical nitroxyde dissous dans du benzène

Dans le processus d'amorçage d'une polymérisation vinylique, un radical libre va se fixer sur une molécule monomère. À partir de ce nouveau radical, se développe une chaîne macromoléculaire :



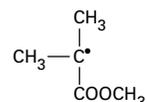
L'identification des radicaux mis en jeu et de leur concentration est indispensable lorsque l'on cherche à optimiser des paramètres tels que durée de polymérisation et masse moléculaire.

Prenons à titre d'exemple, la polymérisation du méthacrylate de méthyle :

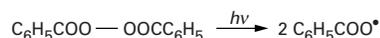


Ce polymère est utilisé comme verre organique ainsi que dans la préparation des peintures et des vernis.

Lorsque l'on irradie aux UV à 77 K du méthacrylate de méthyle monomère renfermant 0,1 % de peroxyde de benzoyle, on observe, lors de la phase d'amorçage, deux spectres superposés (figure 4) :



- l'un à 7 raies propres du radical (6 protons équivalents, $2 \times 6 \times 1/2 + 1 = 7$) ;
- l'autre à un singulet asymétrique superposé sur la raie centrale. Ce dernier provient de la décomposition sous les UV du peroxyde de benzoyle :



La température s'élevant, ces radicaux disparaissent, en partie par recombinaison et en partie par amorçage d'une chaîne de polymère [8]. On observe alors un spectre à 9 raies dont l'analyse a été faite, entre autres, par Iwasaki et Sakai [9]. Ce spectre, généralement observé au cours de la phase de propagation, est celui caractéristique du macroradical polyméthacrylate de méthyle. Il se compose de deux ensembles de raies ; l'un comprenant 5 raies et l'autre, venant s'intercaler, présentant 4 raies.

Le quintet peut être attribué à l'interaction entre l'électron et les 3 protons équivalents du groupe méthyle, et un des 2 protons du groupe méthylène :

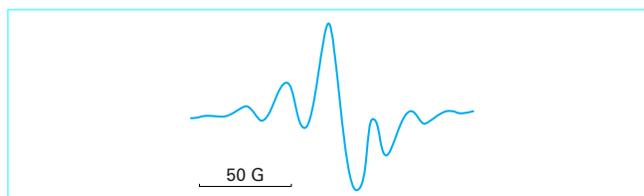
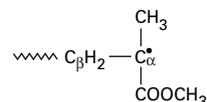


Figure 4 – Spectre RPE du méthacrylate de méthyle renfermant 0,1 % de peroxyde de benzoyle irradié aux UV enregistré à 77 K

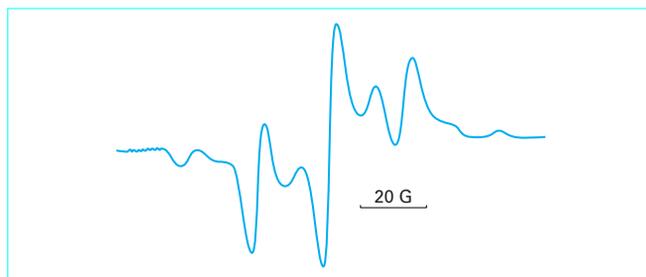


Figure 5 – Spectre RPE du polyméthacrylate de méthyle en présence de méthacrylate monomère

La configuration du second proton rendrait son interaction avec l'électron trop faible.

Le quartet proviendrait d'une configuration dans laquelle l'interaction des protons β serait très faible.

Dans un milieu à caractère vitreux isotrope, le spectre de la chaîne polymère en croissance est représenté sur la figure 5.

2.2 Dégradation des polymères

La dégradation des polymères a fait l'objet de nombreuses études en RPE (Yoshida et Ranby 1966, Campbell 1970). Soumis à diverses sollicitations physiques, chimiques et mécaniques (rayons γ , électrons accélérés, UV, oxygène, ozone, etc.), les polymères vieillissent (craquelures, perte de résistance, changement de la couleur...). Les radicaux interviennent fréquemment dans les processus de dégradation. La RPE, en raison de sa spécificité, permet de détecter, d'identifier et de suivre l'évolution des espèces actives formées.

2.2.1 Irradiations aux UV, aux rayons γ , aux électrons accélérés

Certains radicaux ou macroradicaux peuvent être analysés à température ambiante. Il s'agit, en général, d'espèces radicalaires fortement délocalisées dont l'électron se trouve sur des structures résonnantes. Il en est de même des radicaux piégés dans des zones denses de la matière où leur recombinaison est fortement entravée. Leur durée de vie est alors suffisamment longue (supérieure à quelques secondes) pour être observée. En revanche, il est nécessaire, lorsque les radicaux formés sont très réactifs (durée de vie inférieure à 10^{-3} s à l'ambiante), d'effectuer l'irradiation sous vide à basse température (77 K) afin de les stabiliser pour qu'ils soient observables en RPE.

On a représenté sur la figure 6 l'allure du spectre d'un **polyéthylène non orienté** irradié aux électrons accélérés en absence d'oxygène. On observe un spectre multiplet à 6 raies dû à l'interaction entre l'électron provenant de l'arrachement d'un hydrogène le long de la chaîne paraffinique et 5 protons équivalents. La constante de couplage est de 30 G environ.

Le **polypropylène isotactique**, soumis aux rayons γ à 77 K sous vide, présente, dans certaines conditions, un spectre à 8 raies distantes les unes des autres de 23 G (figure 7) [10].

Les radicaux ont pris naissance à la fois dans les zones cristallines et dans les zones amorphes de la structure morphologique du polypropylène (PP). Il est bien connu que les radiations γ pénètrent dans la totalité de la matrice polymère.

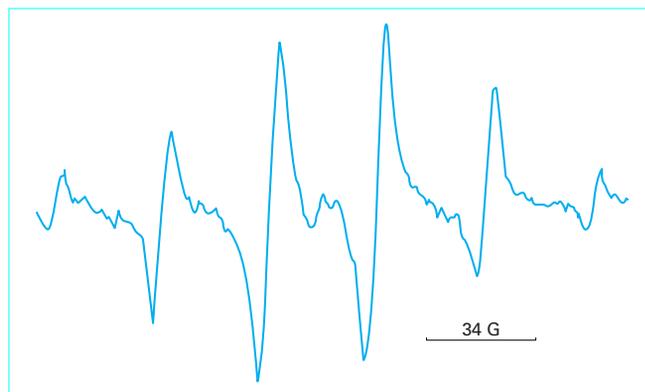


Figure 6 – Spectre RPE du polyéthylène soumis aux électrons accélérés à basse température en absence d'oxygène

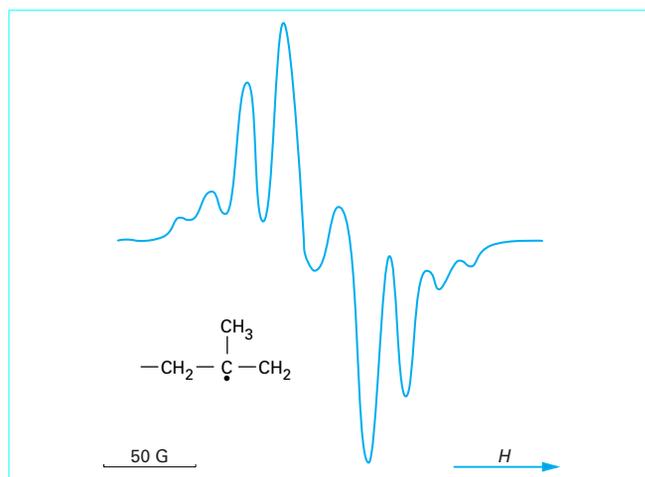
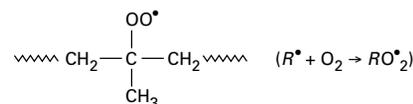


Figure 7 – Spectre RPE du polypropylène isotactique soumis aux rayons γ à 77 K

Maintenant, si l'on irradie un film de PP, à l'ambiante, **en présence d'air**, on observe un signal asymétrique ne présentant pas de structure hyperfine. Cette courbe est due à des radicaux peroxytes :



En effet, l'électron célibataire se trouve fortement localisé sur un noyau d'oxygène terminal (exempt de spin). Le spectre présente une raie unique asymétrique résultant d'une forte anisotropie due au facteur g (couplage spin-orbite). On remarque que le spectre RPE des radicaux peroxytes piégés dans la structure du polypropylène isotactique est souvent la superposition de spectres de radicaux peroxytes identiques mais de mobilité différente (figure 8 a). Lorsque la température de stockage à l'air s'élève, les radicaux les plus mobiles disparaissent par recombinaison et l'on n'observe plus que ceux qui se trouvent fortement immobilisés dans la structure (figure 8 b).

La courbe de la figure 9 montre l'influence d'un stockage à l'air ambiant sur la durée de vie des radicaux peroxytes.

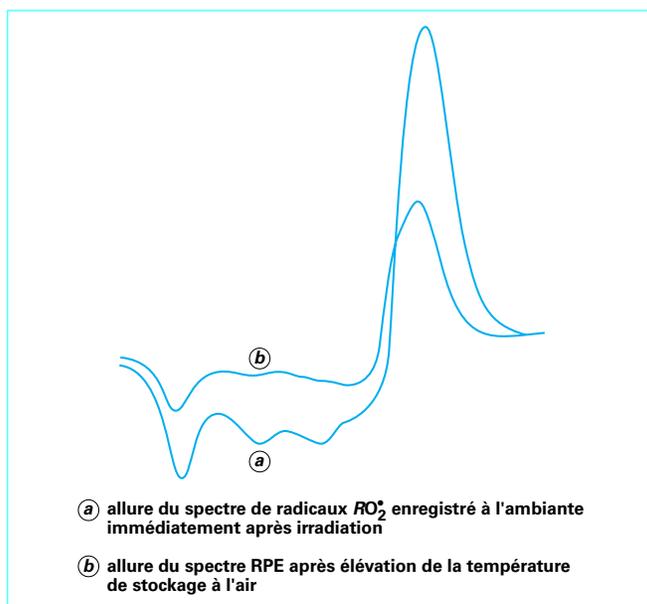


Figure 8 - Spectres RPE d'un film de polypropylène irradié à température ambiante

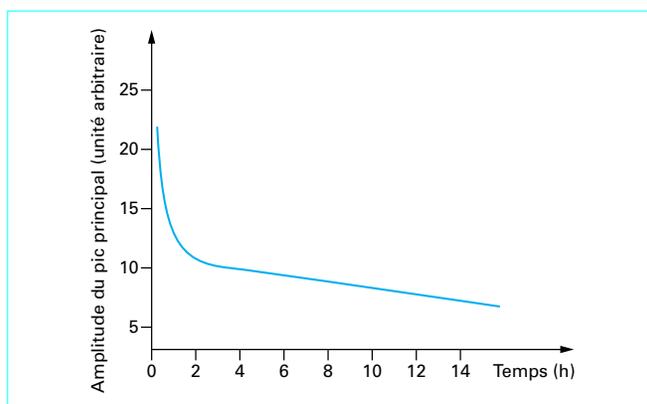


Figure 9 - Décroissance des radicaux peroxydes du polypropylène irradié en fonction de la durée de stockage à l'air ambiant

2.2.2 Ozonisation

L'ozonisation crée dans la structure du PP des hydroperoxydes (ROOH). Soumis à la chaleur ($> 70\text{ }^{\circ}\text{C}$), ceux-ci se décomposent en donnant des espèces radicalaires très réactives, à courte durée de vie. Pour les analyser et suivre la cinétique de décomposition de ces hydroperoxydes, il sera nécessaire d'incorporer, dans les zones accessibles du polymère, des molécules (des nitrones) appelées capteurs de radicaux. Ces nitrones sont capables de fixer chimiquement les radicaux engendrés thermiquement pour donner un produit d'addition nitroxyde NO^* beaucoup plus stable. L'intensité du signal est proportionnelle à la quantité en radicaux fixée sur la nitrone.

La technique des capteurs de radicaux fait appel à des molécules diamagnétiques (nitrones ST) susceptibles de fixer un radical libre à courte durée de vie R^* , et donner un *spin adduct* (molécule

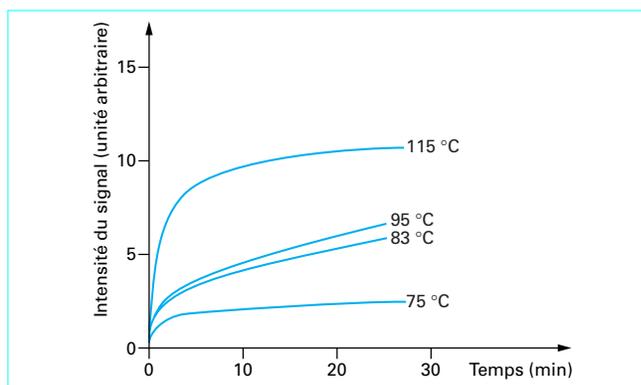
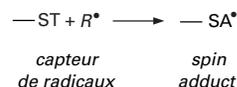


Figure 10 - Isothermes de décomposition thermique des peroxydes à 75, 83, 95 et 115 $^{\circ}\text{C}$ du PP ozonisé inclus PBN (spectres enregistrés après retour à la température ambiante)

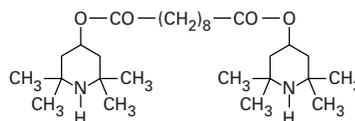
nitroxyde SA^*) paramagnétique plus stable et pouvant ainsi être analysé en RPE :



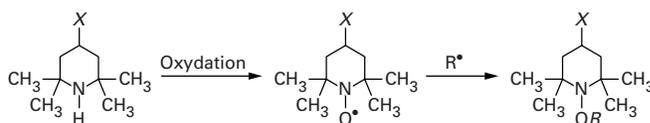
La figure 10 montre les isothermes de décomposition à différentes températures du polypropylène ozonisé dans lequel du *n*-tertbutylphénylnitronne a été inclus (PBN) [11].

2.2.3 Stabilisants

Afin de prolonger la durée d'utilisation des polymères exposés à des agents dégradants (oxygène, UV, etc.), les industriels incorporent dans la matière des « stabilisants » capables d'inhiber les processus d'altération. Parmi les adjuvants commerciaux utilisés, citons les molécules dites HAS (*hindered amines stabilisers*) et, en particulier, le bis 2-2-6-6-tétraméthyl-4-pyridinylsébacate ou Tinuvin 770 :



Lorsque le polypropylène contenant du Tinuvin 770 est exposé aux UV en présence d'air, des molécules de HAS nitroxydes très stables se forment dans la matière. Ces HAS nitroxydes vont venir intercepter les radicaux très réactifs créés dans les zones amorphes par photo-oxydation. On peut écrire schématiquement la réaction suivante [12] :



La courbe I de la figure 11 montre la variation de la concentration du HAS nitroxyde d'un film de PP en fonction de la durée de stockage à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. La courbe II est celle obtenue en IRTF (spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier) des carbonyles $\text{C}=\text{O}$ (1720 cm^{-1}). Lorsque la protection du Tinuvin nitroxyde est insuffisante, la pente de la courbe augmente. Cela serait dû aux carbonyles néoformés dans le polymère par photo-oxydation.

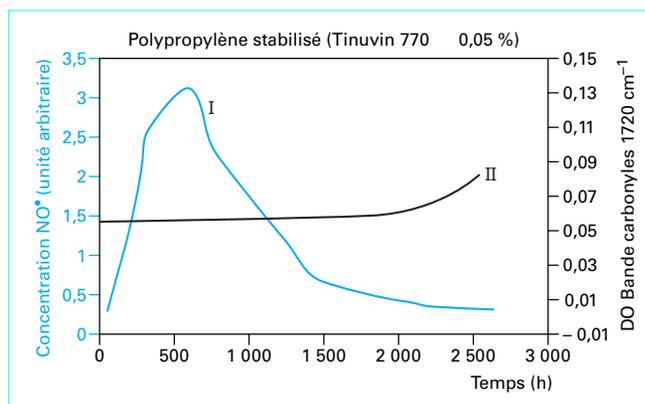


Figure 11 – Variations de concentration du HAS nitroxyde en fonction de la durée d'exposition des échantillons aux UV à 70 °C

3. Sondes et marqueurs paramagnétiques (spin probe, spin label)

La technique des sondes paramagnétiques consiste à incorporer, dans les zones accessibles des polymères (zones amorphes), des sondes paramagnétiques et à analyser, en spectroscopie RPE, leurs interactions avec le polymère en relation étroite avec la structure [13] [14]. Elle est fondée sur les propriétés remarquables des radicaux nitroxydes.

Cette technique, très utilisée en biologie, a été mise à profit pour étudier les polymères et obtenir des informations sur :

- le niveau de pénétration et la répartition des adjuvants dans la structure des polymères ;
- les variations de structure morphologique à la suite de traitements divers (chaleur, humidité relative, etc.) ;

– l'étude de la dynamique des chaînes moléculaires aussi bien en solution qu'à l'état solide.

Les molécules nitroxydes sont très stables et d'une grande inertie chimique. Ces radicaux sont très sensibles à leur environnement et donnent des renseignements sur les microstructures locales des matériaux dans lesquels elles sont incorporées. En effet, les différences de mobilité du radical sonde vont refléter, par la courbe d'absorption de la molécule nitroxyde, la viscosité du milieu.

Pour illustrer cela, on a représenté sur la figure 12, les courbes du radical 2-2-5-5-tétraméthyl-1-oxy-3-pyrroline-3-carboxamide dans des milieux de viscosité variable.

La courbe **a** est celle d'une molécule nitroxyde dissoute dans un milieu de faible viscosité où elle a une grande liberté de mouvement (temps de corrélation $\tau_c < 10^{-9}$ s ; τ_c est défini un peu plus loin). Le spectre est isotrope et présente 3 raies fines d'égale intensité d'environ 30 G de largeur globale. Le spectre **c** est très anisotrope. C'est celui que l'on observe lorsque le nitroxyde est incorporé dans un milieu de haute viscosité où ses mouvements sont fortement entravés (temps de corrélation $\tau_c < 10^{-7}$ s). On peut voir que le spectre à 3 raies du radical est dissymétrique et très élargi. La largeur globale (couplage anisotrope) du spectre est de 60 G environ. Si le radical est sous forme d'agrégats (courbe **b**), le signal présente une raie unique due à l'interaction d'échange entre les spins des molécules nitroxydes très proches les unes des autres.

■ Diffusion

Cette méthode a permis d'avoir des résultats intéressants sur la pénétration et la répartition de molécules (colorants, produits d'ensimage...) dans les polymères (polyamide 6-6...) par action de la chaleur. Sur la figure 13, on peut voir que :

– **avant action de la chaleur** (courbe **a**), le spectre présente une raie unique caractéristique de molécules nitroxydes proches les unes des autres et plaquées en surface des fibres ;

– **après thermo-oxydation**, le spectre (courbe **b**) montre 3 raies larges et dissymétriques (≈ 60 G de large) tout à fait comparables à celles d'une **solution figée** dans laquelle les molécules nitroxydes sont fortement immobilisées. La chaleur a bien fait **pénétrer** les molécules dans les zones accessibles (zones à caractère amorphe) du polyamide 6-6 dans lesquelles il y a une **dispersion homogène** de la sonde.

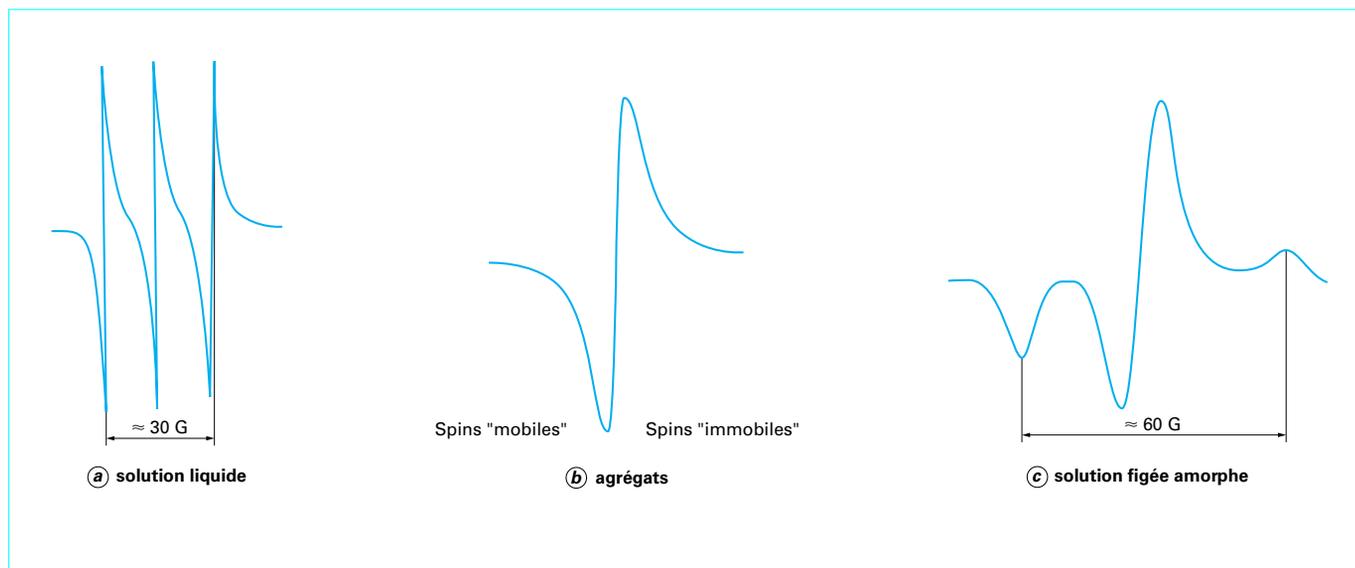


Figure 12 – Exemples de spectres d'une molécule nitroxyde dans différents milieux

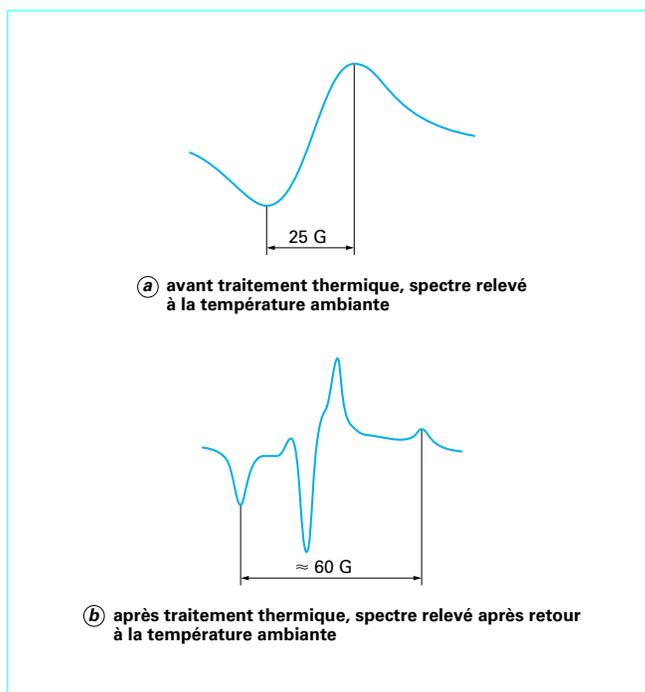


Figure 13 – Influence de la chaleur sur la diffusion d'un nitroxyde déposé en surface de fibres de polyamide 6-6

■ Dynamique moléculaire

Les mouvements du radical sonde nitroxyde emprisonné dans les zones accessibles du polymère vont refléter de façon spectaculaire, par l'allure de la courbe d'absorption, la viscosité du milieu. Les différences de mobilité rotationnelle des molécules nitroxydes peuvent être quantifiées en termes de temps de corrélation τ_c . Le temps de corrélation dépend de la viscosité η du milieu (loi de Stokes) :

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}$$

avec a rayon d'une molécule supposée sphérique,
 k constante de Boltzmann.

Il représente le temps écoulé entre deux changements d'orientation de la molécule nitroxyde.

Sur la figure **14** sont rassemblés les spectres d'un nitroxyde incorporé dans un film de PP lorsqu'on augmente la température [15].

L'allure du spectre, relevée à température ambiante, indique que la sonde est fortement immobilisée dans une matrice rigide (3 raies larges et dissymétriques de 60 G de largeur globale). Lorsque l'on augmente la température du milieu et que l'on enregistre les courbes à la température d'expérience, l'allure du spectre évolue montrant une augmentation de la mobilité du radical avec la chaleur (la valeur de la largeur globale des spectres décroît).

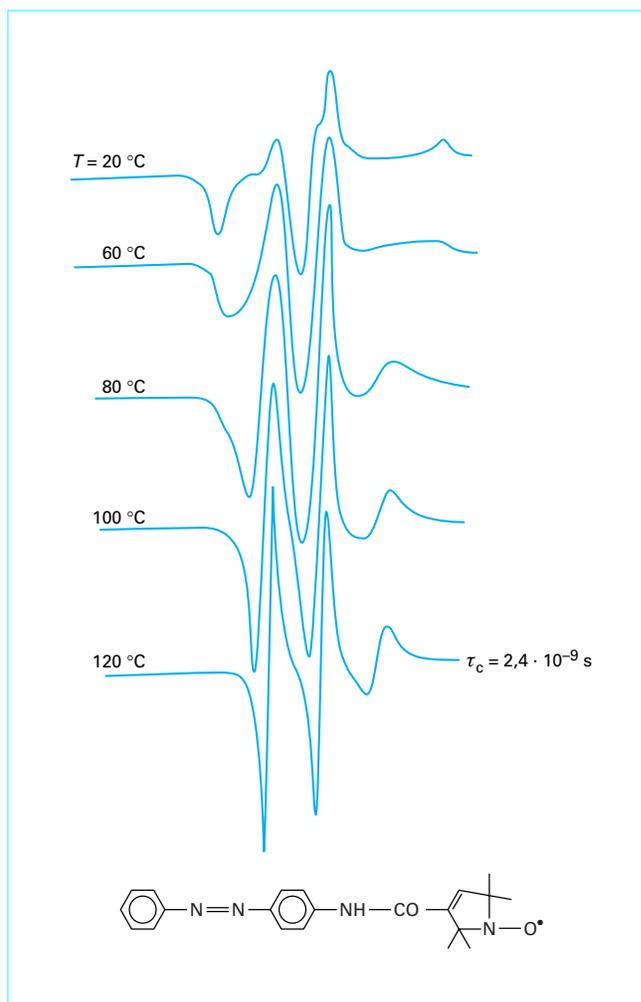


Figure 14 – Évolution des spectres RPE d'une sonde nitroxyde dissoute dans les zones amorphes du polypropylène en fonction de la température (courbes relevées aux températures d'expérience)

4. Conclusion

Ce bref panorama des possibilités de la RPE dans l'étude des polymères met en évidence l'intérêt de cette technique. La RPE renseigne non seulement sur la nature des radicaux créés dans les matériaux mais aussi sur le milieu qui les entoure. À l'heure actuelle et devant la multiplicité des problèmes, des méthodes nouvelles d'analyse RPE se développent (RPE pulsée, RPE à très hauts champs, RPE à bas champs, détermination automatique de paramètres dynamiques à partir des spectres). Grâce à sa spécificité, sa sensibilité et sa mise en œuvre facile, elle constitue un outil puissant d'analyse et de recherche [16].

Références bibliographiques

- [1] McCONNEL et al. – *Polymer and chemistry of spins labeled quarterly review of biophysics* 3, 1, p. 91 196 (1970).
- [2] INOUE (T.), CICERONE (M.T.) et EDIGER (M.). – *Macromolecules*, 28, 3 425 (1995).
- [3] SHIMADA (S.), KITAHARA (T.) et KASHIWARA (H.). – *Polymer*, 21, 1 304 (1980).
- [4] CHACHATY (C.). – *Spectroscopie par RPE*, Techniques de l'Ingénieur, fiche 2 883 (1984).
- [5] CHACHATY (C.). – *Spectromètre par RPE, RPE pulsée et RPE à très haut champ*, Techniques de l'Ingénieur P 2 885 (1999).
- [6] AYSCOUGH (P.B.). – *Electron spin resonance in chemistry*, Methuen & Co Ltd (1967).
- [7] CARINGTON (A.) et McLUCHLAN (A.). – *Introduction to magnetic resonance*. Harper International Edition (1969).
- [8] QUAEGEBEUR (J.P.), SEGUCHI(T), Le BAIL (H.) et CHACHATY (C.). – *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 14, 2 703 (1976).
- [9] IWASAKI (M.) et SAKAI (Y.). – *J. Polym. Sci., A 77*, 1 537 (1969).
- [10] RANBY (B.) et RABEC (J.F.). – *ESR spectroscopy in polymer research*, Springer-Verlag (1977).
- [11] CATOIRE (B.), VERNEY (V.) et MICHEL (A.). – *Macromol. Chem. Symp.*, 25, 199, 208 (1989).
- [12] DARYL (K.) et al. – *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 18, 533 (1980).
- [13] McCONNEL. – Conf. Solvay, Bruxelles (1976).
- [14] *Spin Labeling Theory and Applications*. Éd. par Berliner, Academic Press (1976).
- [15] CATOIRE (B.). – Thèse de doctorat de l'université de Paris VI (1991).
- [16] WASSERMAN (A.M.) et KHAZANOVICH (T.N.). – *Polymer Yearbook*, 12, Ed. R.A. Pethrick – Hardwood, Academic Publishers (1995).

Dans les Techniques de l'Ingénieur

- [17] CHACHATY (C.). – *Spectrométrie par résonance paramagnétique électronique*. P 2 885, traité Analyse et Caractérisation (1999).

Un duo gagnant pour la catalyse redox

Résumé L'utilisation conjointe des mesures expérimentales et des modélisations théoriques constitue un outil pertinent pour étudier les propriétés moléculaires de systèmes catalytiques complexes impliquant des ligands non innocents. Cette approche combinée va permettre de déterminer la structure électronique des espèces mises en jeu au cours des réactions redox dans le but de comprendre, de rationaliser et d'optimiser leurs performances catalytiques.

Mots-clés Spectroscopie RPE, chimie quantique, ligand non innocent, espèce paramagnétique, radical organique, structure électronique, catalyse, ajustement de la sélectivité.

Abstract A winning duo for redox catalysis

Coupling experiments and theoretical modeling appears as a valuable tool to study the molecular properties of complex catalytic systems containing non-innocent ligands. This combined approach allows to determine the electronic structure of the species involved during redox reactions with the aim of understanding, rationalizing and optimizing their catalytic performances.

Keywords EPR spectroscopy, quantum chemistry, non-innocent ligand, paramagnetic species, organic radical, electronic structure, catalysis, selectivity tuning.

Catalyser des transferts biélectroniques sans métaux nobles

Afin de produire de la diversité chimique de manière efficace dans le cadre du développement durable, le chimiste est en perpétuelle recherche de catalyseurs de plus en plus performants. Si une grande majorité des procédés à grande échelle (production d'ammoniac, craquage catalytique...) repose sur des catalyseurs hétérogènes, la complexité recherchée en chimie fine ou l'optimisation des systèmes existants reposent le plus souvent sur l'utilisation en phase homogène de catalyseurs moléculaires, qui sont principalement des complexes de métaux de transition. Ainsi, la détermination de leur structure électronique au cours du cycle catalytique est essentielle non seulement pour comprendre les mécanismes réactionnels, mais aussi pour définir les paramètres structuraux clés pour une réactivité optimale aussi bien en termes d'efficacité, de sélectivité que de stabilité.

En catalyse organométallique, le succès des métaux nobles a résulté de leur capacité à réaliser des processus de transfert d'électrons biélectroniques (figure 1a), les ligands venant moduler les propriétés du métal, centre de la réaction.

Toutefois, l'utilisation de ces métaux (or, platine, rhodium...) est peu compatible avec la notion de chimie durable de par leur faible abondance et leur toxicité. Une alternative est donc de les remplacer par des métaux de la première période des éléments de transition, plus abondants et en général moins toxiques. Cependant, ces derniers favorisent plutôt les réactions de transfert à un électron, conduisant à la formation potentielle de radicaux extrêmement instables et présentant donc une réactivité difficilement contrôlable. Une stratégie pour contourner cet obstacle est d'utiliser des ligands qui seront également impliqués dans les processus de transferts d'électrons (figure 1b), communément appelés ligands redox non innocents [1] ou redox actifs. Cette solution, parfois utilisée par la nature [2], permet de conférer à des métaux de la première série une réactivité analogue à celle des métaux nobles. Dans ce contexte, nous allons montrer comment l'utilisation conjointe de mesures expérimentales et de

réactionnels, mais aussi pour définir les paramètres structuraux clés pour une réactivité optimale aussi bien en termes d'efficacité, de sélectivité que de stabilité.

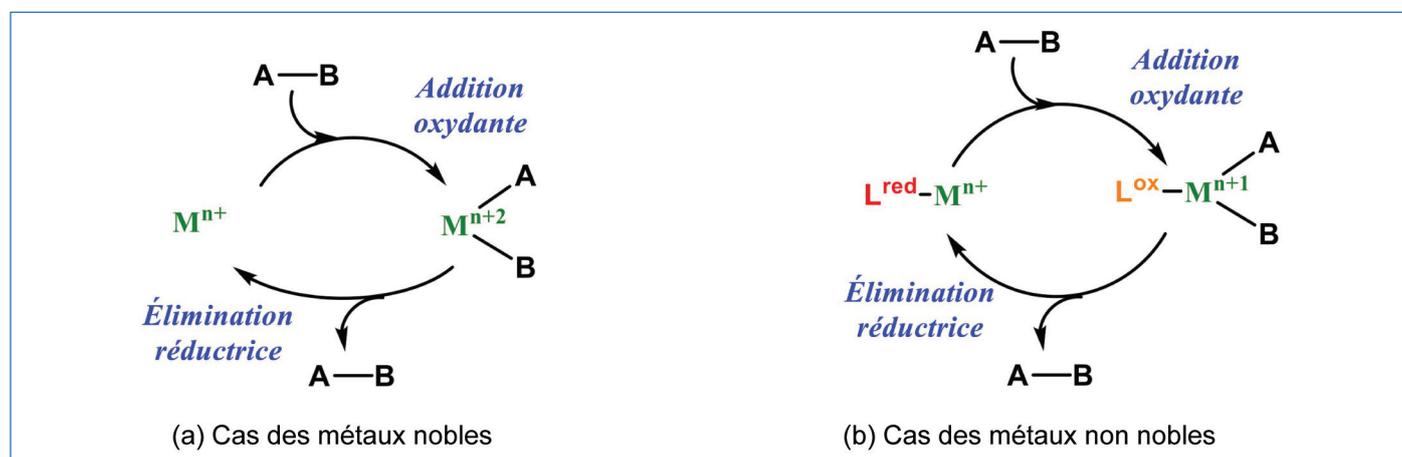


Figure 1 - Exemples de processus biélectroniques impliqués en catalyse organométallique. Deux cas de figure se présentent : soit seul le centre métallique participe à la réaction de transfert d'électrons (a), soit le métal et le ligand y participent conjointement (b).

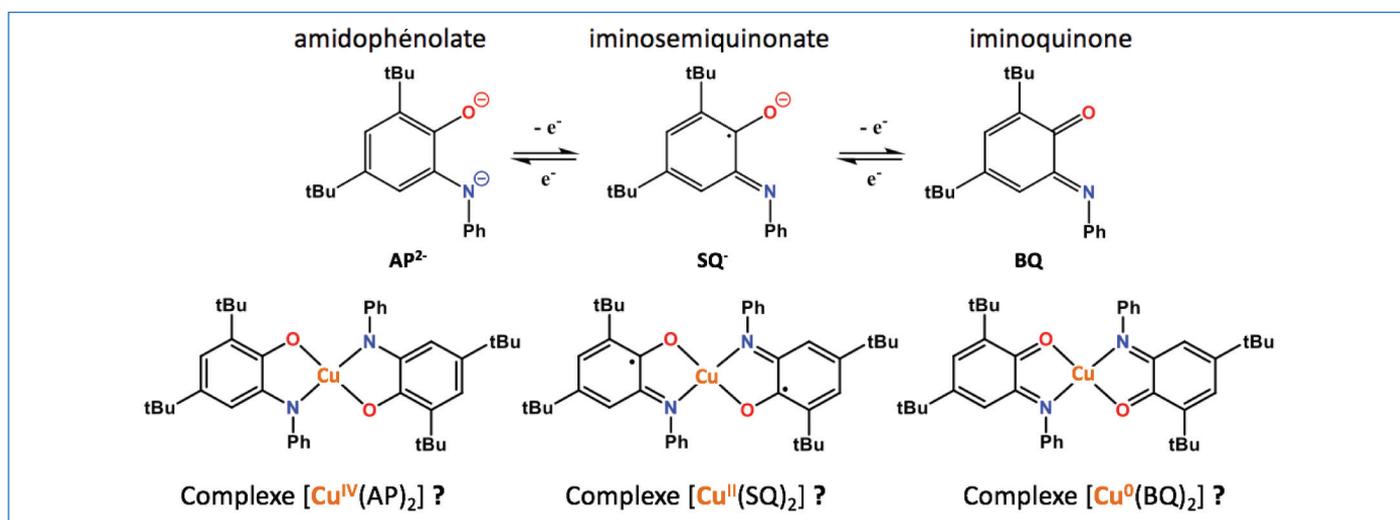


Figure 2 - Équilibres redox des ligands dérivés de l'amidophénolate (haut). Ambiguïté du degré d'oxydation du cuivre dans $[Cu(L)_2]$ en fonction de l'état redox des ligands (bas).

modélisations théoriques permet de résoudre la structure électronique de ces complexes, et ainsi de comprendre leur réactivité pour trouver des clés qui vont améliorer l'efficacité, la sélectivité et la stabilité de ces catalyseurs de demain, une nécessité pour le renouveau industriel.

Les complexes de ligands non innocents

La terminologie de ligand « non innocent » a été proposée pour la première fois en 1966 par Jørgensen [3] : les ligands sont innocents lorsqu'ils permettent de déterminer sans ambiguïté le degré d'oxydation de l'atome central. On peut en déduire que les ligands non innocents induisent *a contrario* une ambiguïté sur la configuration électronique du cation métallique auquel ils sont coordonnés [4].

Afin de mieux illustrer cette notion, prenons le cas des ligands ortho-amidophénolates (notés AP^{2-} , figure 2). Ces anions sont susceptibles d'être successivement oxydés à un puis à deux électrons, pour conduire respectivement à une forme radicalaire iminosemiquinonate (notée SQ^-) puis iminoquinone (notée BQ). Dans les trois cas, les atomes d'oxygène et d'azote présentent des paires libres capables de se lier à un cation métallique pour former un complexe. Ainsi, la réaction de deux équivalents de dérivés AP^{2-} avec le chlorure cuivreux conduit à un produit dont l'analyse élémentaire est en accord avec une formulation $[Cu(L)_2]$, soit un centre cuivre pour deux ligands bidentes L, dérivés de AP^{2-} . La question qui se pose ici est de savoir si le ligand L correspond à la forme AP^{2-} , SQ^- ou BQ (ou un mélange de ces formes). Il y a alors bien ambiguïté sur le degré d'oxydation du métal, qui peut aller de 0 à +IV (figure 2). C'est l'élucidation de leur structure électronique complexe, à savoir comment la densité de spin électronique est répartie au sein de la molécule, qui permettra de comprendre leur réactivité.

Localiser la densité de spin électronique

L'incertitude concernant le degré redox du centre métallique dans les systèmes contenant des ligands non innocents implique de disposer d'outils permettant d'élucider la structure électronique exacte de ces molécules. Une approche systématique, fortement développée dans les années 2000 par Karl Wieghardt en Allemagne [5-9], repose sur l'utilisation de nombreuses techniques spectroscopiques, dont la RPE,

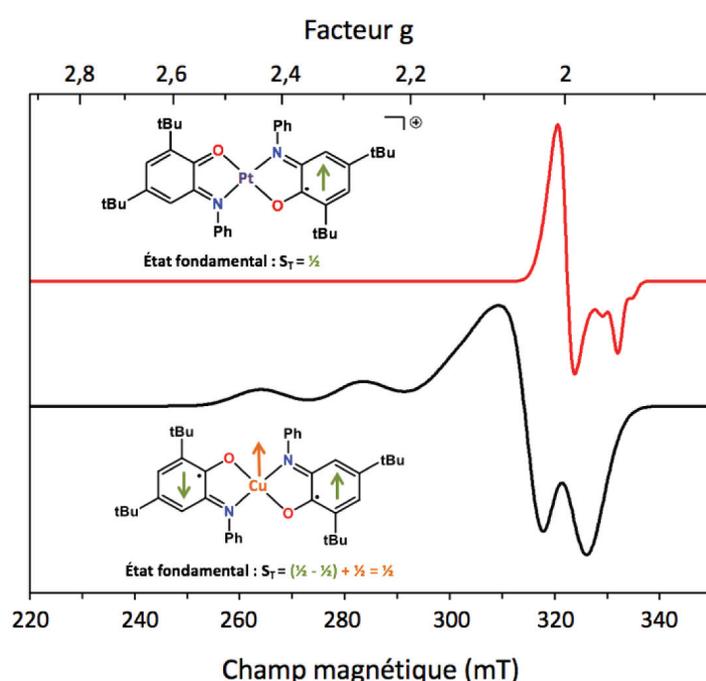


Figure 3 - Structure électronique de complexes porteurs de ligands non innocents. Spectres RPE de $[Pt(SQ)BQ]^+$ présentant une faible anisotropie de g caractéristique d'un spin 1/2 centré sur le ligand (haut) et de $[Cu(SQ)_2]$ avec une forte anisotropie de g caractéristique d'un spin 1/2 centré sur le métal (bas).

couplée à des calculs théoriques. La RPE est un outil de choix pour déterminer la répartition spatiale de la densité électronique associée aux électrons célibataires des systèmes paramagnétiques.

Dans le cas du complexe $[Cu(L)_2]$ obtenu précédemment, le spectre RPE à 10 K est caractéristique d'une espèce de spin $S = 1/2$ (figure 3, bas). La grande anisotropie de la matrice g ($g_x = 2,03$, $g_y = 2,06$ et $g_z = 2,20$) ainsi qu'une valeur moyenne de g ($g_{iso} = 2,09$) assez éloignée de la valeur de l'électron libre ($g = 2,002$) traduisent une forte localisation de la densité électronique dans les orbitales 3d de l'ion métallique. Enfin, la présence d'un couplage hyperfin important ($A_{max} = 18$ mT) avec le spin nucléaire du cuivre ($I = 3/2$) est caractéristique d'une espèce de type Cu(II), de configuration électronique $3d^9$.

L'utilisation de calculs DFT (voir encadré 1) couplée aux mesures de spectroscopie RPE a confirmé qu'il s'agit du

L'approche DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité [a-b] (en anglais « density functional theory », DFT), est une méthode de chimie quantique qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger [c] en se basant non pas sur la fonction d'onde, mais sur la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume, ce qui correspond à la densité électronique. L'intérêt de cette méthode est de réduire le nombre de variables puisque la densité ne dépend que des trois coordonnées de l'espace (x,y,z).

De nos jours, combiner techniques expérimentales et modélisations théoriques est une approche très répandue dans les groupes de recherche [d]. Modéliser par calculs DFT les structures électroniques (répartition de la densité de spin, diagramme d'orbitales moléculaires) et les paramètres de spectroscopie RPE (tenseur g, couplage hyperfin) de systèmes complexes aide à rationaliser les données expérimentales et donne accès à la structure des espèces sondées [e-f].

[a] Hohenberg, P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, p. B864.

[b] Kohn W., Sham L.J., Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, **1965**, 137, p. A1697.

[c] Schrödinger E., Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik*, **1926**, 384, p. 489.

[d] Neese F., A critical evaluation of DFT, including time-dependent DFT, applied to bioinorganic chemistry, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2006**, 11, p. 702.

[e] Neese F., Ames W., Christian G., Kampa M., Liakos D.G., Pantazis D.A., Roemelt M., Surawatanawong P., Ye S., Dealing with complexity in open-shell transition metal chemistry from a theoretical perspective: reaction pathways, bonding, spectroscopy, and magnetic properties, *Adv. Inorg. Chem.*, **2010**, 62, p. 301.

[f] Neese F., Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: from fundamental theory to exchange-coupling, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, p. 526.

complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})_2]$ [6], dans lequel une interaction forte entre les deux électrons célibataires des deux radicaux SQ^\cdot conduit à un alignement antiparallèle de ceux-ci (couplage antiferromagnétique) et à un spin fondamental $S_T = 1/2$, centré exclusivement sur le cuivre (*figure 4a*).

À titre de comparaison, le spectre RPE de $[\text{Pt}(\text{L})_2]^+$ présente une anisotropie de la matrice g plus faible ($g_x = 1,94$, $g_y = 2,00$, $g_z = 2,04$), ainsi qu'une valeur moyenne de $g_{\text{iso}} = 1,99$ proche de celle de l'électron libre ($g = 2,002$) (*figure 3*, haut). De plus, les couplages hyperfins avec le spin nucléaire du platine ($I = 1/2$) sont plus faibles ($A_{\text{max}} = 5,5$ mT). Dans ce système, les calculs théoriques montrent que l'ion Pt(II) diamagnétique est coordonné par les ligands BQ et SQ^\cdot , pour conduire à un

ion complexe $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})]^+$ associé à un spin fondamental $S_T = 1/2$ porté par le ligand SQ^\cdot (*figure 4b*).

La spectroscopie RPE combinée aux calculs théoriques permet de montrer que l'état de spin fondamental des deux complexes est identique bien que son origine diffère (système à trois spins pour $[\text{Cu}(\text{SQ})_2]$ vs système à un seul spin pour $[\text{Pt}(\text{L})_2]^+$) et que la densité de spin se répartit de manière différente dans les deux systèmes. Quelle sera alors l'influence de cette structure électronique singulière sur la réactivité de chaque espèce ?

Réactivité redox du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})_2]$: d'où viennent les électrons ?

Dans le cadre de réactions de transfert du cation trifluorométhyle « CF_3^+ », processus largement utilisés en chimie pharmaceutique, la réactivité de sources de « CF_3^+ » a été testée en présence du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})_2]$ (*figure 2*). Lorsque celui-ci réagit avec des réactifs sources de « CF_3^+ », la solution résultante présente un spectre RPE tout à fait classique pour un complexe de Cu(II), mais différent de celui de $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})_2]$: le cation « CF_3^+ » s'est donc additionné sur le complexe, en accord avec la détection en spectrométrie de masse du pic de l'ion moléculaire correspondant.

La spectroscopie RPE impulsionnelle, et plus précisément de la séquence HYSORE (voir *encadré 2*), a permis de détecter un couplage important entre le spin électronique porté par le cuivre et les spins nucléaires des trois atomes de fluor, caractéristique de l'espèce $[\text{Cu}(\text{BQ})_2\text{CF}_3]^\cdot(\text{OTf})$ (*figure 5b*), ainsi qu'une interaction hyperfine forte entre l'électron non apparié du système et un noyau de carbone, attribué à celui portant les trois atomes de fluor. Quant aux calculs théoriques, ils ont indiqué que la structure électronique du cation $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{CF}_3)]^+$ était compatible avec un ion Cu(II) environné de deux ligands oxydés BQ et d'un groupement anionique CF_3^- (*figure 5a*).

La combinaison de ces résultats est donc en accord avec un mécanisme impliquant que l'addition du cation CF_3^+ conduit à une réaction d'oxydation des deux ligands SQ^\cdot qui s'oxydent chacun à un électron pour former deux ligands BQ. Le cation « CF_3^+ » est ainsi réduit en anion « CF_3^- » et vient se coordonner sur l'ion Cu(II) (*figure 5c*). Le degré d'oxydation du métal n'a pas changé au cours de cette réaction : le cuivre est « spectateur » de la réactivité des ligands dans ce complexe [10].

Peut-on envisager de mettre à profit cette structure électronique particulière pour des réactions catalytiques ?

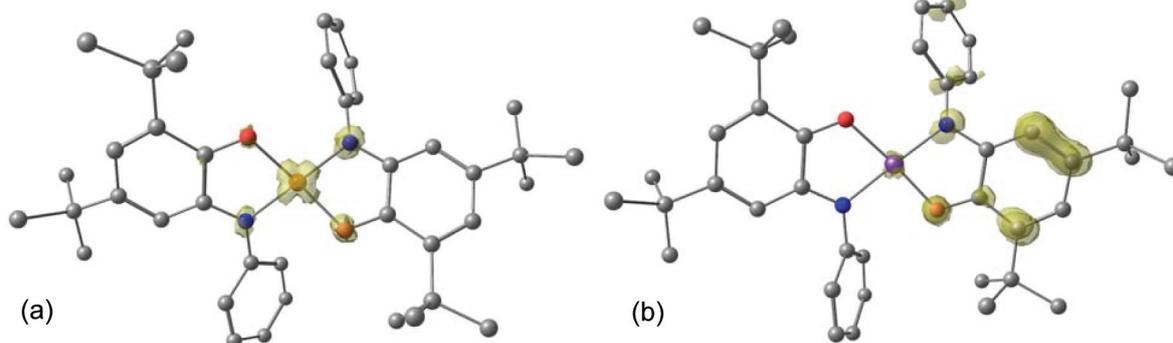


Figure 4 - Distribution spatiale de la densité de spin dans les complexes de cuivre (a) et de platine (b) comportant des ligands non innocents.

La séquence HYSORE

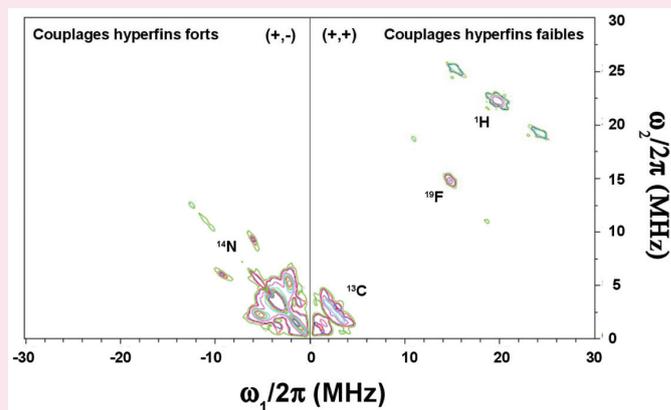
Les méthodes de spectroscopie RPE impulsionnelle permettent notamment de sonder avec précision les constantes de couplage hyperfin [g]. Une expérience de spectroscopie RPE impulsionnelle basée sur la séquence HYSORE (de l'anglais « HYperfine Sub-level CORrelation ») conduit à un spectre en deux dimensions se développant dans l'espace des fréquences.

Les pics de corrélation situés en dehors des diagonales dans le quadrant en haut à droite (+,+) proviennent de noyaux présentant des « couplages hyperfins faibles » avec le spin électronique. À l'inverse, les pics de corrélation situés dans le quadrant en haut à gauche (+,-) rendent compte du cas des « couplages hyperfins forts ». À l'issue d'une expérience HYSORE, la position en fréquence des taches de corrélation donne une information sur la nature des noyaux couplés au(x) centre(s) paramagnétique(s), tandis que la mesure des constantes de couplages hyperfins permet de sonder la distribution de la densité de spin dans le système [h-i].

[g] Atherton N.M., *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood PTR Prentice Hall, Physical chemistry series, 1993.

[h] *High Resolution EPR: Applications to Metalloenzymes and Metals in Medicine*, G. Hanson, L. Berliner (eds), Springer, 2009.

[i] Schweiger A., Jeschke G., *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, 2001.



Exemple de spectre RPE issu d'une expérience HYSORE illustrant le cas des couplages forts entre le spin électronique et le spin nucléaire du centre ^{14}N (cadrant (+,-)) et des couplages faibles avec les spins nucléaires des centres ^{13}C , ^{19}F et ^1H (cadrant (+,+)).

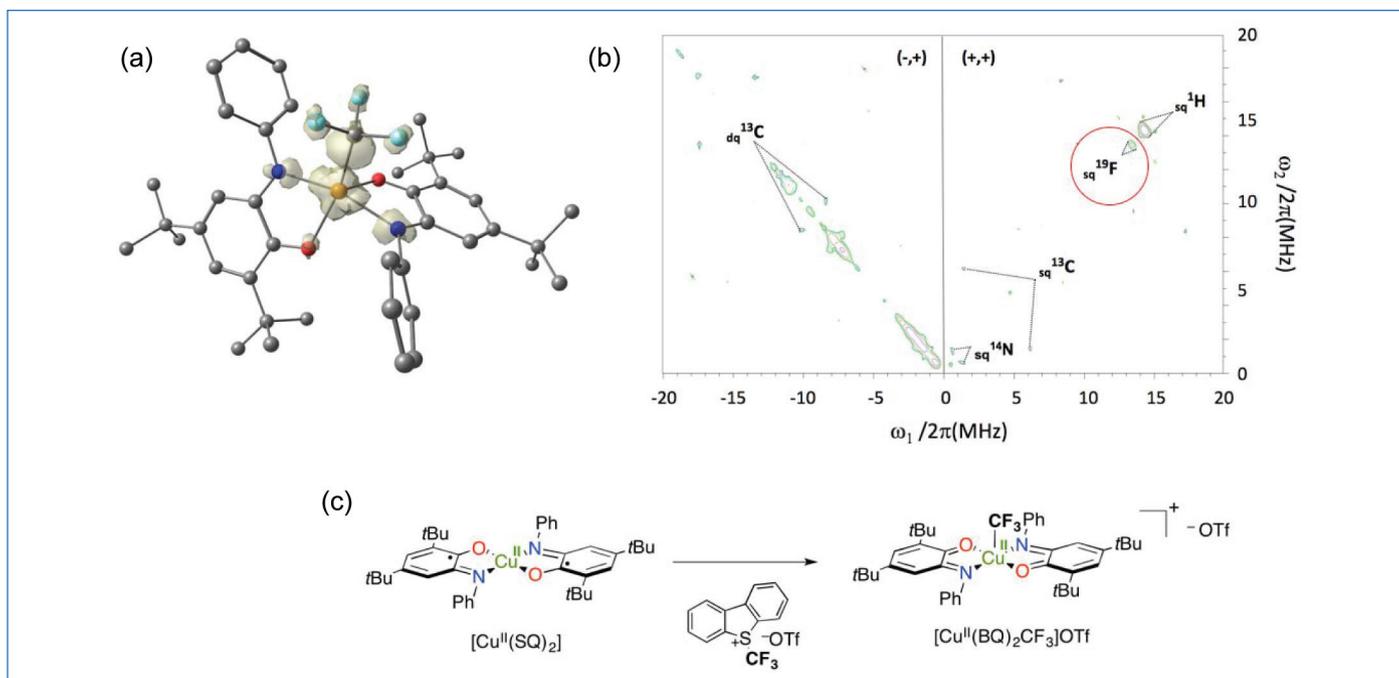


Figure 5 - L'association de calculs théoriques (a) et de mesures de RPE impulsionnelle (b) donne accès aux structures géométrique et électronique du produit de la réaction de $[\text{Cu}(\text{SQ})_2]$ avec une source de « CF_3^+ » (c). Insert (b) : le cercle rouge met en évidence la tache de corrélation entre le spin électronique porté par le cuivre et le spin nucléaire du fluor.

Catalyse au cuivre : apport des ligands non innocents

Il a été montré récemment que ce système était capable de catalyser la réaction d'aziridination du styrène par des précurseurs de nitrène (figure 6).

L'évolution des spectres RPE du complexe $[\text{Cu}(\text{SQ})_2]$ en solution à température ambiante après l'ajout du précurseur de nitrène a été étudiée, puis des études *in situ* en conditions catalytiques couplées à des expériences HYSORE sur des aliquots de réaction ont permis d'identifier différents intermédiaires. En association avec des calculs DFT, un cycle catalytique a pu être proposé. Dans la première étape, la réaction du donneur de nitrène PhINTs avec le complexe de cuivre conduit

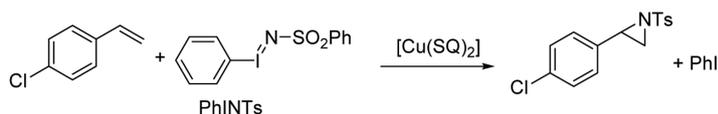


Figure 6 - Équation de la réaction d'aziridination du 4-chloro-styrène par le [N-(tosyl)imino]jodiane (PhINTs) catalysée par $[\text{Cu}(\text{SQ})_2]$.

à la formation d'une espèce $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})(\text{NTs})]$ dans laquelle un ligand SQ^- a transféré un électron pour former le ligand BQ et généré un radical nitrène coordonné au métal. Dans une seconde étape, le dérivé du styrène réagit avec cet intermédiaire par addition de la double liaison sur le radical azoté pour former le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})(\text{NTsAr}^{\bullet})]$ porteur d'un nouveau ligand radicalaire (figure 7a).

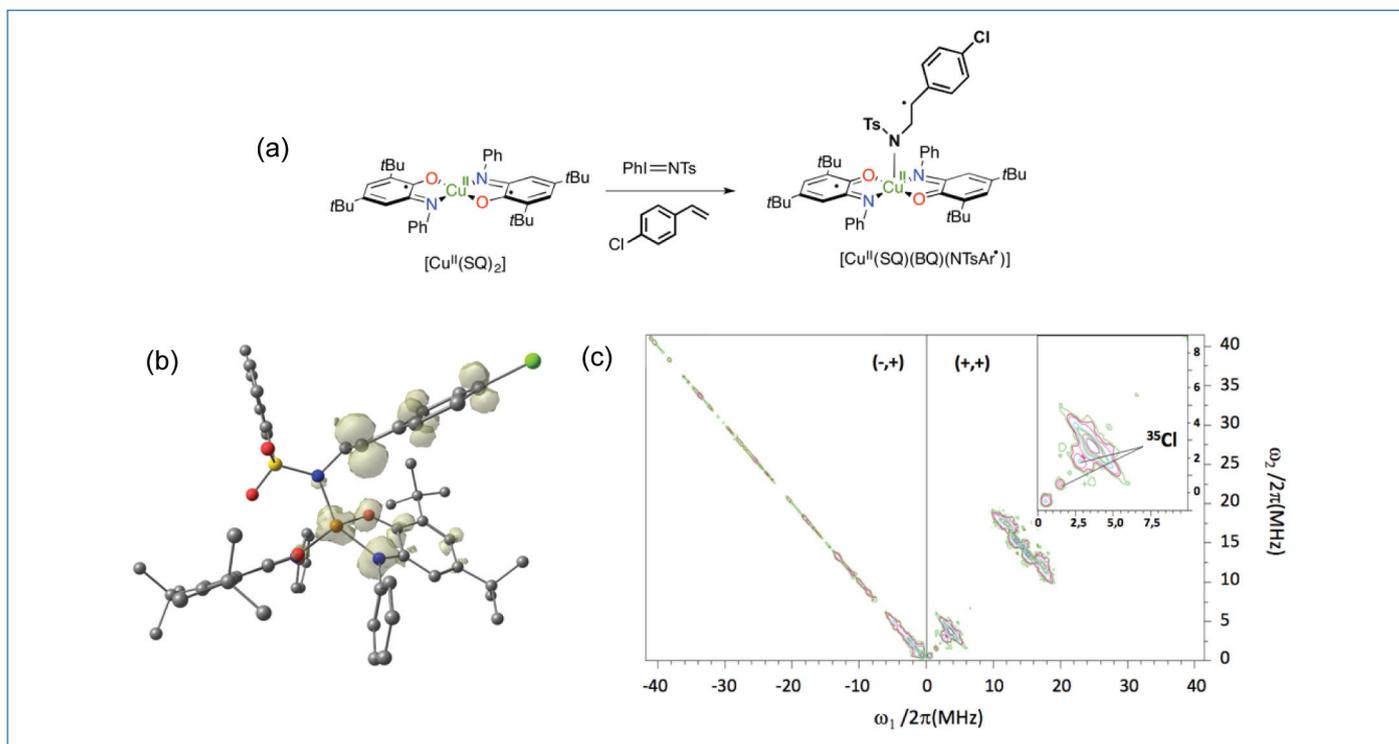


Figure 7 - Les structures géométrique et électronique de l'intermédiaire $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})(\text{NTsAr}^*)]$ formé lors de la réaction d'aziridation (a) ont pu être identifiées grâce à l'association de calculs théoriques (b) et de mesures de RPE impulsienne (c). Insert (c) : mise en évidence de la tache de corrélation entre le spin électronique porté par le cuivre et le spin nucléaire du chlore.

Les calculs théoriques réalisés sur le système $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})(\text{NTsAr}^*)]$ conduisent à un complexe de géométrie bipyramide à base trigonale. Sa structure électronique est compatible avec la présence d'un ligand SQ, dont le spin est en alignement antiparallèle avec celui d'un ion $\text{Cu}(\text{II})$, et d'un radical totalement délocalisé sur le dérivé styrène comme en témoigne la répartition de la densité de spin au sein du système (figure 7b). De plus, les calculs DFT prédisent un état de spin fondamental $S = 1/2$ en accord avec les mesures de RPE. Les expériences HYSORE menées sur le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})(\text{NTsAr}^*)]$ ont mis en évidence une interaction hyperfine entre l'électron non apparié du système et le noyau de chlore comme en témoignent les signaux détectés sur le spectre HYSORE dans la région des fréquences basses (figure 7c). La présence de ce couplage important entre le spin électronique porté par le cuivre et l'atome de chlore du styrène atteste de la fixation de ce dernier sur le complexe. La réaction du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})(\text{NTsAr}^*)]$ avec un second précurseur de nitrène boucle le cycle en régénérant le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})(\text{NTs})]$ et en libérant l'aziridine. À nouveau, dans ce cycle, ce sont les ligands non innocents SQ qui participent à la catalyse alors que le cuivre reste spectateur des processus de transfert électronique [11].

Le duo gagnant : RPE et DFT

L'utilisation de ligands non innocents en tant que réservoirs redox en catalyse connaît actuellement un succès grandissant comme alternatives aux catalyseurs à base de métaux nobles. La compréhension des mécanismes mis en jeu repose sur une élucidation fine de la structure électronique des catalyseurs et des intermédiaires réactionnels. Combiner caractérisation expérimentale (spectroscopie RPE) et modélisation théorique (calculs DFT) permet ainsi d'établir des corrélations magnéto-structurales faisant un lien direct entre la structure, les propriétés électroniques et la réactivité. Ces étapes sont essentielles

pour guider et orienter la conception de nouveaux systèmes dans le but d'optimiser leurs performances catalytiques.

- [1] Kaim W., Schwederski B., Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry: an overview, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, p. 1580.
- [2] Chirik P.J., Wieghardt K., Radical ligands confer nobility on base-metal catalysts, *Science*, **2010**, 327, p. 794.
- [3] Jørgensen K., Differences between the four halide ligands, and discussion remarks on trigonal-bipyramidal complexes, on oxidation states, and on diagonal elements of one-electron energy, *Coord. Chem. Rev.*, **1966**, 1, p. 164.
- [4] Lyaskovskyy V., de Bruin B., Redox non-innocent ligands: versatile new tools to control catalytic reactions, *ACS Catal.*, **2012**, 2, p. 270.
- [5] Sproules S., Wieghardt K., *o*-Dithiolene and *o*-aminothiolate chemistry of iron: synthesis, structure and reactivity, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, p. 1358.
- [6] Chaudhuri P., Verani C.N., Bill E., Bothe E., Weyhermüller T., Wieghardt K., Electronic structure of bis(*o*-iminobenzosemiquinonato)metal complexes (Cu, Ni, Pd): the art of establishing physical oxidation states in transition-metal complexes containing radical ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 2123.
- [7] Ray K., Petrenko T., Wieghardt K., Neese F., Joint spectroscopic and theoretical investigations of transition metal complexes involving non-innocent ligands, *Dalton Trans.*, **2007**, 16, p. 1552.
- [8] de Bruin B., Bill E., Bothe E., Weyhermüller T., Wieghardt K., Molecular and electronic structures of bis(pyridine-2,6-diimine)metal complexes $[\text{ML}_2](\text{PF}_6)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, p. 2936.
- [9] Ray K., Weyhermüller T., Neese F., Wieghardt K., Electronic structure of square planar bis(benzene-1,2-dithiolato)metal complexes $[\text{M}(\text{L})_2]^{z-}$ ($z = 2-, 1-, 0$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Au}$): an experimental, density functional, and correlated ab initio study, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 5345.
- [10] Jacquet J., Salanoue E., Orio M., Vezin H., Blanchard S., Derat E., Desage-El Murr M., Fensterbank L., Iminosemiquinone radical ligand enables access to well-defined redox-active $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{CF}_3$ complex, *Chem. Comm.*, **2014**, 50, p. 10394.
- [11] Ren Y., Cheaib K., Jacquet J., Vezin H., Fensterbank L., Orio M., Blanchard S., Desage-El Murr M., Copper-catalyzed aziridination with redox-active ligands: molecular spin catalysis, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, p. 5086.

Maylis ORIO,

Chargée de recherche au CNRS, Institut des Sciences Moléculaires de Marseille, UMR 7313, Équipe Biosciences, Aix-Marseille Université.

Sébastien BLANCHARD,

Maitre de conférences, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232, Équipe ePOM, Sorbonne Université.

* Courriels : maylis.orio@univ-amu.fr ; sebastien.blanchard@sorbonne-universite.fr

Comment caractériser les complexes (très) réactifs du fer en catalyse ?

De nombreuses applications du fer en catalyse homogène, telles que le couplage croisé, l'activation de liaisons C-H ou les cycloadditions, reposent sur des édifices moléculaires impliquant un centre métallique de bas degré d'oxydation (typiquement 0 à +II). Or, de telles espèces sont souvent détruites par l'eau et l'oxygène, de sorte que la chimie du fer requiert de travailler sous atmosphère inerte, en boîte à gants ou avec une ligne de Schlenk (double rampe). Dans ces conditions, de nombreuses techniques de purification ou de caractérisation d'intermédiaires réactionnels en vue d'études mécanistiques, comme par exemple la séparation de complexes de fer par chromatographie sur colonne de silice ou leur détection par spectrométrie de masse, deviennent extrêmement délicates à mettre en place. L'acquisition des données, en particulier dans le cas de la diffraction aux rayons X, est en outre délicate et nécessite souvent d'opérer à (très) basse température. Par ailleurs, les techniques d'analyse les plus courantes, comme la RMN ^1H , sont limitées par les propriétés paramagnétiques des échantillons : non seulement, les signaux s'étalent alors sur plusieurs centaines de ppm, ce qui complique la recherche de toutes les résonances associées à chaque espèce, mais encore les couplages scalaires sont rarement observables, d'où la difficulté d'obtenir des interprétations structurales à partir d'un spectre, et les pics sont significativement élargis, au point de conduire parfois à des valeurs d'intégration inexploitable faute de précision suffisante. Dans l'optique de mieux comprendre les processus catalysés par le fer, il est donc nécessaire de savoir quelles sont les différentes techniques physico-chimiques pertinentes pour caractériser les complexes de fer, quels renseignements elles apportent, et comment les appliquer à l'étude d'espèces persistantes et transitoires.

Le « couteau suisse » des méthodes de caractérisation physico-chimiques

Lorsque l'on souhaite caractériser de manière non ambiguë une espèce chimique, ici un complexe de fer hautement réactif, l'idéal est d'obtenir *a minima* à la fois la structure de l'espèce par diffraction aux rayons X sur monocristal, ainsi qu'une analyse élémentaire satisfaisante. La première méthode permet de confirmer de manière certaine la connectivité des atomes entre eux, la deuxième permet de s'assurer de la pureté de l'échantillon ainsi obtenu. Une fois isolé et structuellement caractérisé, chaque intermédiaire réactionnel peut ainsi être utilisé comme précurseur métallique dans une réaction catalytique, son rôle dans le cycle confirmé (ou infirmé) et la cinétique de sa réactivité évaluée expérimentalement.

Il est toutefois parfois fastidieux d'obtenir ces informations pour des espèces particulièrement réactives, de faible durée de vie. Par exemple, le chimiste américain Jay Kochi a décrit en 1971 le spectre RPE (pour résonance paramagnétique électronique) d'une espèce organométallique paramagnétique formée au cours de couplages croisés catalysés par le fer dont la stabilité est de quelques minutes à température ambiante [1] ; il a fallu ensuite attendre 45 ans pour que le groupe dirigé

par le chimiste anglais Michael Neidig décrive en 2016 la structure cristalline de cette espèce, un cluster de formule $[\text{Fe}_8\text{Me}_{12}]^-$ [2].

La riche chimie rédox du fer, conjuguée aux nombreux états de spin que celui-ci peut prendre (le Fe^{II} peut présenter par exemple trois états de spin : $S = 0, 1$ ou 2), est à l'origine de la haute réactivité de ces complexes et, souvent, de leur instabilité. Toutefois, cela permet également d'envisager l'utilisation de nombreuses techniques physico-chimiques reposant sur les différentes réponses de ces degrés d'oxydation et états de spin (tableau I). Ainsi, les espèces paramagnétiques pourront-elles donner des signaux caractéristiques en spectroscopie RPE, et en spectroscopie Mössbauer de l'isotope ^{57}Fe (2,1 % d'abondance naturelle). De plus, un avantage indéniable des spectroscopies RPE et Mössbauer est qu'elles peuvent être effectuées à des températures cryogéniques (inférieures à 77 kelvins), ce qui permet d'analyser la distribution des espèces contenant du fer dans une solution gelée. Ainsi, des intermédiaires hautement réactifs peuvent être générés à basse température, puis gelés instantanément, rendant possible l'enregistrement des spectres avant leur décomposition. La spectroscopie RMN peut également permettre de mettre en évidence la formation d'espèces réactives diamagnétiques : les noyaux courants ^1H , ^{31}P , ^{19}F peuvent être sondés en quelques minutes, permettant ainsi de détecter des espèces de faible durée de vie. Pour certaines espèces transitoires paramagnétiques, les RMN ^1H et ^{19}F peuvent également, dans certains cas, fournir des données exploitables. Enfin, l'utilisation de la voltamétrie cyclique permet, *via* l'obtention des potentiels d'oxydoréduction d'espèces stables et/ou de faibles durées de vie (ces dernières étant électrogénérées *in situ*), d'obtenir des renseignements précieux sur la cinétique et la thermodynamique des équilibres mis en jeu.

Une première étape sur le chemin de la compréhension d'un mécanisme est déjà de pouvoir isoler et caractériser les états de repos du catalyseur (*resting states*) ; dans un second temps, caractériser (directement ou indirectement) la faisabilité de telle ou telle étape élémentaire subie par les espèces précédemment identifiées est également indispensable à la compréhension du cycle dans sa globalité.

Deux exemples représentatifs sont discutés ci-après.

Quid de la caractérisation d'espèces organométalliques particulièrement réactives ?

Autant il est fréquemment envisageable d'isoler de nombreux intermédiaires d'un cycle catalytique reposant sur des complexes de métaux nobles car le centre métallique adopte, dans la plupart des cas, des degrés d'oxydation stables à l'issue des étapes élémentaires (le couple $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{II}}$ est un exemple représentatif), autant les métaux de transition de la première série comme le fer évoluent souvent vers des espèces trop réactives pour être facilement isolées.

Un cas représentatif est l'élucidation du mécanisme réactionnel du couplage croisé entre réactifs de Grignard aromatiques ArMgBr et électrophiles hétéroaromatiques $\text{Ar}'\text{X}$, catalysé par un précurseur de Fe^{III}

Tableau I - Sélection de techniques physico-chimiques couramment appliquées à la caractérisation d'intermédiaires organométalliques du fer.

Technique	Paramètres mesurés	Informations possiblement apportées	Exemples d'états du fer caractérisables
RPE	Tenseur <i>g</i> . Couplage (hyper) fin. ...	État de spin du Fe. Nature de ses voisins.	Fe^{I} , Fe^{III} (bande X), Fe^{II} (bande Q)
Mössbauer	Déplacement isomérique δ . Écart quadropolaire ΔE_Q .	États de spin et d'oxydation du Fe. Symétrie du champ de ligands.	Tous
RMN	Déplacement chimique δ	Déplacements caractéristiques de certains groupes (e.g. Ar-Fe^{II} en RMN ^1H ...)	Fe^0 , Fe^{II} bas spin Certains états paramagnétiques (Fe^{II} , Fe^{I})
Voltamétrie cyclique	Potentiels d'oxydoréduction <i>E</i>	État d'oxydation. Propriétés rédox. Richesse électronique de la sphère de coordination ...	Espèces possédant une signature rédox dans le domaine d'électroactivité du solvant considéré

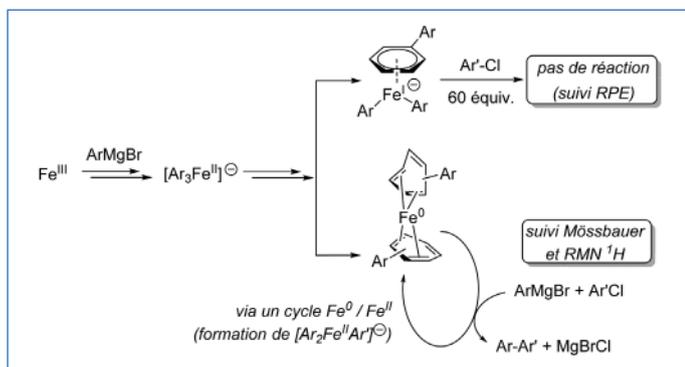


Figure 1 - Caractérisation des espèces actives et dormantes d'un exemple de couplage croisé aryl-aryl catalysé par le fer.

tel que FeCl_3 (figure 1). Ces couplages sont particulièrement rapides (quelques minutes de réaction suffisent parfois) et les espèces mises en jeu particulièrement fugaces. Il a ainsi été montré que le précurseur subit une séquence réduction/transmétallation en présence du réactif ArMgBr pour conduire à un complexe $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$, paramagnétique ($S = 2$), mis en évidence par RMN ^1H à basse température ($T < -30^\circ\text{C}$) et spectroscopie Mössbauer [3]. Ce complexe évolue ensuite par réduction vers une espèce diamagnétique, $(\eta^4\text{-Ar-Ar})_2\text{Fe}^0$ (majoritaire, où Ar-Ar est formé par élimination réductrice au sein du complexe $[\text{Ar}_3\text{Fe}^{\text{II}}]^-$), et vers une espèce paramagnétique minoritaire, $[(\eta^6\text{-Ar-Ar})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Ar})_2]^-$ ($S = 1/2$). Ces espèces ont été caractérisées et quantifiées par RMN ^1H pour la première, RPE pour la deuxième, et spectroscopie Mössbauer pour les deux. Il est à noter que des techniques de RPE bidimensionnelles permettant de détecter les couplages hyperfins entre l'ion Fe^{I} et les noyaux environnants (^1H , ou ^{13}C dans le cas de réactifs de Grignard marqués) ont permis de reconstruire sans ambiguïté la sphère de coordination de cet ion, en l'absence de structure cristalline [4].

Une combinaison de suivis RPE et Mössbauer a permis de mettre en évidence l'inaction du complexe de Fe^{I} dans la réaction de couplage croisé entre ArMgBr et $\text{Ar}'\text{Cl}$ ($\text{Ar}' = 2\text{-pyridyl}, -\text{C}_6\text{F}_5$), tandis que la spectroscopie Mössbauer menée sur des échantillons en solution gelée aux premiers temps de la réaction montre que le complexe de Fe^0 évolue *in situ*, en présence de l'électrophile $\text{Ar}'\text{Cl}$, vers un nouveau complexe de Fe^{II} , le produit de couplage étant détecté en parallèle. Enfin, les suivis par RMN paramagnétique des noyaux ^1H et ^{19}F ont permis de mettre en évidence dans ces conditions la formation de complexes de type $[\text{Ar}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ar}]^+$, issus de l'addition oxydante du complexe $(\eta^4\text{-Ar-Ar})_2\text{Fe}^0$ dans la liaison $\text{Ar}'\text{-Cl}$ ($\text{Ar}' = 2\text{-pyridyl}, \text{C}_6\text{F}_5$), suivie de la transmétallation de deux équivalents d' ArMgBr par mole de fer sur l'ion Fe^{II} . Il est à noter qu'il s'agit là de la première preuve expérimentale d'une addition oxydante à deux électrons faisant intervenir le couple $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ dans la littérature [5-6]. Dans d'autres cas, il peut être difficile de caractériser certaines espèces sous-coordinées, du fait de leur grande réactivité. Une stratégie pour contourner le problème consiste à introduire un additif très coordinant, comme PMe_3 , afin de piéger les intermédiaires les plus réactifs en comblant les sites de coordination vacants sur le centre métallique. L'édifice résultant, plus stable, souvent à 18 électrons, est ainsi susceptible d'être isolé et caractérisé afin de fournir, par extrapolation, des informations sur le complexe d'origine [7]. Toutefois, cette technique introduit un autre réactif, PMe_3 ici, et peut donc biaiser le comportement du système étudié. Lorsque les tentatives pour isoler les espèces échouent, il convient alors d'accumuler les preuves indirectes en utilisant des techniques d'analyse complémentaires.

Lorsqu'un complexe subit la perte d'un ligand pour donner une espèce insaturée, donc réactive, et difficile à caractériser en tant que telle, il devient alors pertinent de détecter l'apparition dans le milieu réactionnel du ligand libéré. C'est, par exemple, le cas du complexe $(\text{L}^-)_2\text{Fe}^{\text{II}}$ (où L est un ligand (N,N) dérivé de la 1,10-phénanthroline qui adopte un caractère « rédox-actif » en étant porteur d'un électron célibataire), capable de catalyser les réactions de cycloadditions d'alcyne.

La première étape de ce type de transformation est une cyclisation oxydante métalocentrée de deux alcyne, conduisant à la formation d'un métallacycle. Dans le cas du complexe $(\text{L}^-)_2\text{Fe}$, deux mécanismes sont possibles : soit ce dernier est effectivement l'espèce promouvant

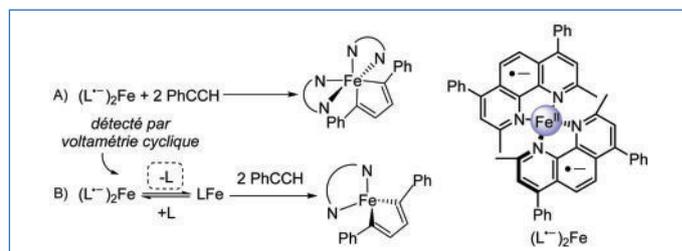


Figure 2 - Mécanismes possibles pour la cyclisation oxydante d'alcyne à partir d'un précurseur de fer.

la cyclisation oxydante (figure 2A), soit il s'agit d'un état dormant du catalyseur, libérant un équivalent de ligand L pour donner naissance à une espèce hautement insaturée LFe qui sera, elle, active en cyclisation oxydante (figure 2B).

Trancher entre ces deux mécanismes n'est pas chose facile, l'espèce insaturée LFe étant très instable et, comme tout intermédiaire hautement réactif, difficilement accumulable en solution. Dans ce cas précis, la voltamétrie cyclique est une technique de choix puisqu'elle permet de mettre en évidence, lors du traitement du complexe $(\text{L}^-)_2\text{Fe}^{\text{II}}$ par un excès de phénylacétylène, la libération en solution du ligand L , caractérisé par ses pics d'oxydoréduction [8]. Ainsi, cette caractérisation indirecte permet d'affirmer que la formation d'espèces actives dans cette transformation requiert la décoordination préalable d'un ligand (N,N).

Stratégies d'élucidation de mécanismes

L'utilisation de techniques d'analyse *in operando* (RMN, RPE, Mössbauer, voltamétrie cyclique...) reste la façon la plus efficace de sonder directement la composition du milieu réactionnel à différents instants de la catalyse. En plus des édifices moléculaires facilement identifiables lorsqu'ils ont déjà été caractérisés, les intermédiaires réactionnels les plus fugaces sont ainsi repérables et quantifiables, alors que leur caractérisation complète (par diffraction aux rayons X notamment) peut être extrêmement difficile. La corrélation de la distribution dans le temps des édifices à base de fer présents dans le milieu avec l'évolution de la nature et la quantité des produits et des sous-produits formés au cours du processus catalytique permet ainsi d'éclaircir le rôle des espèces détectées. Il est alors possible de proposer des structures pour les complexes de fer impliqués dans le cycle catalytique, les réactions secondaires, les équilibres de désactivation, etc. Enfin, on peut aussi préciser l'importance des modélisations théoriques qui apportent de précieuses informations sur la réactivité des complexes caractérisés, mais qui permettent aussi parfois d'accéder à des hypothèses mécanistiques difficilement prouvables d'un point de vue expérimental. La pratique des calculs au niveau de la DFT (pour *density functional theory*) est un outil performant, de plus en plus utilisé en synergie avec les études expérimentales mentionnées dans cette fiche. Cette méthode permet d'accéder aux profils réactionnels (diagrammes d'enthalpie libre) des transformations étudiées et permet, entre autres, d'évaluer les barrières cinétiques des processus mis en jeu en solution, en se basant sur le calcul de l'énergie de la structure électronique des espèces impliquées. Ce dialogue entre la caractérisation expérimentale d'intermédiaires réactionnels et l'évaluation de barrières cinétiques en calcul théorique permet ainsi de construire des propositions mécanistiques viables, reposant sur des bases solides.

- [1] M. Tamura, J.K. Kochi, Vinylation of Grignard reagents. Catalysis by iron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, p. 1487-89.
- [2] S.B. Muñoz III, S.L. Daifuku, W.W. Brennessel, M.L. Neidig, Isolation, characterization, and reactivity of Fe_2Me_2 : Kochi's $S = 1/2$ species in iron-catalyzed cross-couplings with MeMgBr and ferric salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*(24), p. 7492-95.
- [3] L. Rousseau, C. Herrero, M. Clémancey, A. Imberdis, G. Blondin, G. Lefèvre, Evolution of ate organoiron(II) species towards lower oxidation states: role of the steric and electronic factors, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*(11), p. 2417-2428.
- [4] M. Clémancey, T. Cantat, G. Blondin, J.-M. Latour, P. Dorlet, G. Lefèvre, Structural insights into the nature of Fe^0 and Fe^{I} low-valent species obtained upon reduction of iron salts by Aryl Grignard reagents, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*(7), p. 3834-48.
- [5] V. Wowk, L. Rousseau, G. Lefèvre, Importance of two-electron processes in Fe-catalyzed aryl-(hetero)aryl cross-couplings: Evidence of $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ couple implication, *Organometal.*, **2021**, *40*(19), p. 3253-66.
- [6] E. Zhou et al., Mechanistic facets of the competition between cross-coupling and homo-coupling in supporting ligand-free iron-mediated aryl-aryl bond formations, *ACS Org. Inorg.*, **2022**, *2*(4), p. 359-369.
- [7] B. Burcher et al., Straightforward access to stable, 16-valence-electron phosphine-stabilized Fe^0 olefin complexes and their reactivity, *Organometal.*, **2017**, *36*(3), p. 605-613.
- [8] M. Féo et al., Thermally stable redox noninnocent bathocuproine-iron complex for cycloaddition reactions, *ACS Catal.*, **2023**, *13*(7), p. 4882-93.

Cette fiche a été réalisée par **Guillaume LEFÈVRE**, directeur de recherche, colauréat du prix Jeune chercheur 2023 de la DivCat, Laboratoire i-CleHS, UMR 8060, CNRS, Chimie Paristech-PSL, Paris (guillaume.lefevre@chimieparistech.psl.eu) et **Mæ FÉO**, professeure de P-C, Lycée le Corbusier, Aubervilliers.

Les fiches « Catalyse » sont coordonnées par Franck LAUNAY (franck.launay@sorbonne-universite.fr). Elle sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																														
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																														
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																														
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																														
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																														
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																														
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon																														
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																			
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																			

(H Bépa, chimie PCSI)