

## ADS DE CHIMIE

### THEME : REDUCTION ELECTROCATALYTIQUE

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

### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone », p 84-88, l'Actualité Chimique n°371-372, février mars 2013.

Article n°2 : « Réduction de liaisons C-C multiples par électrocatalyse moléculaire », p 26 à 31, l'Actualité Chimique n°491, janvier 2024.

### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

### TRAVAIL A EFFECTUER

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

# La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone

## Une solution d'avenir pour la chimie durable ?

Alain Deronzier et Sylvie Chardon-Noblat

**Résumé** Cet article présente un aperçu des possibilités qu'offre la réduction électrocatalytique pour convertir le dioxyde de carbone en matière première carbonée. En premier lieu sont brièvement rappelés les principes fondamentaux de l'électrocatalyse moléculaire appliquée à cette réaction, ainsi que l'intérêt industriel que présentent les principaux produits issus de la réduction du CO<sub>2</sub>. Sont ensuite présentés les exemples les plus significatifs des systèmes moléculaires fonctionnant soit en phases homogènes, soit immobilisés sur la surface de cathodes (phase hétérogène). Quelques indications concernant les perspectives de ces procédés catalytiques sont exposées, en particulier leurs applications à la mise en œuvre de dispositifs.

**Mots-clés** **Électrocatalyse, dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>, recyclage, catalyseurs moléculaires, catalyse homogène, catalyse hétérogène, matériaux d'électrodes.**

**Abstract** **Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: a future solution for sustainable chemistry?**

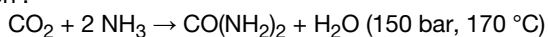
This article provides an overview of possibilities to convert electrocatalytically carbon dioxide into valuable organic compounds. In a first part, the fundamentals of molecular electrocatalysis followed by the industrial interest of compounds issued from the CO<sub>2</sub> reduction are recalled. In a second part, the most significant examples of molecular systems operating either in homogeneous phases or immobilized on cathode surfaces are presented. Some indications on the outlook of these catalytic processes are presented, in particular their applications to the development of devices.

**Keywords** **Electrocatalysis, carbon dioxide, CO<sub>2</sub>, recycling, molecular catalysts, homogenous catalysis, heterogenous catalysis, electrode materials.**

La conversion chimique du dioxyde de carbone en matières premières carbonées et/ou en combustibles constitue un enjeu très important pour notre société. En effet, un tel procédé permettrait de recycler le CO<sub>2</sub> en en faisant une source abondante et peu coûteuse de carbone. Ceci contribuerait à apporter des solutions au problème du changement climatique dû aux gaz à effet de serre, dont le principal est le CO<sub>2</sub> anthropique issu des rejets de l'activité humaine dans l'atmosphère, et réduirait aussi notre dépendance aux ressources fossiles dont l'épuisement est inéluctable.

La principale difficulté de cette approche, une fois résolu le problème initial du captage et du stockage du CO<sub>2</sub>, réside dans la très grande inertie chimique de cette molécule. Le CO<sub>2</sub> constitue la forme la plus oxydée du carbone et la rupture de ses liaisons demande un apport d'énergie très important (724 kJ/mole). L'utilisation du CO<sub>2</sub> comme réactif chimique nécessite donc l'action de catalyseurs très efficaces, en particulier pour sa réduction, et/ou des agents nucléophiles forts. Actuellement, la production industrielle de composés organiques à partir du CO<sub>2</sub> est très modeste ; elle représente moins de 0,5 % de son émission atmosphérique [1]. Les deux procédés industriels les plus largement utilisés sont :

- la production d'urée (157 millions de tonnes (Mt) en 2010),



- et la production de polycarbonates (0,605 Mt en 2010), selon le procédé Asahi Kasei.

En ce qui concerne les procédés impliquant la réduction de la molécule de CO<sub>2</sub> ou son hydrogénation, ils restent à l'heure actuelle des procédés industriels mineurs (par exemple la production de méthanol par cette voie est de l'ordre de 4 000 de tonnes par an), en raison du prix élevé du dihydrogène et de la nécessité d'utiliser des catalyseurs métalliques souvent à base de métaux nobles ou rares. Cependant, cette situation pourrait fondamentalement changer à plus ou moins long terme si les deux conditions suivantes étaient remplies :

- une production mondiale d'électricité issue d'une manière prépondérante d'énergies renouvelables ou non carbonées, et plus particulièrement d'énergie solaire ;
- un développement de procédés électrocatalytiques utilisant des catalyseurs moléculaires, plus spécialement de type complexes de métaux de transition abondants pour la réduction des protons en gaz hydrogène et pour la réduction du CO<sub>2</sub> en composés organiques. Ce dernier point fait l'objet de cette brève revue sur la situation actuelle de cette thématique.

### Principes fondamentaux de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>

La réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> peut conduire à un grand nombre de réactions dont les principales sont rassemblées dans le *tableau*.

Tableau - Les principales réactions qui font suite à la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> avec leurs potentiels standards de réaction E<sup>0</sup>/V vs ENH en solution aqueuse (pH 7).

\*en milieu strictement aprotique.

	E <sup>0</sup> /V
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	- 1,90 V*
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,53 V
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	- 0,61 V
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,48 V
$\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,38 V
$\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 0,24 V
$2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	- 0,65 V

En solution aqueuse, les transferts d'électrons sont couplés à des transferts de protons qui abaissent considérablement l'énergie nécessaire (plus de 1,10 V) par rapport à la réduction monoélectronique du CO<sub>2</sub> en milieu strictement aprotique conduisant à l'ion oxalate par couplage radicalaire (cf. *tableau*). Par ailleurs, en milieu protique, la réduction du CO<sub>2</sub> est concurrencée par celle des protons.

La réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> sur électrode métallique massive a suscité l'intérêt des électrochimistes dès le XIX<sup>e</sup> siècle, et depuis, un grand nombre de métaux ont été testés. Il ressort de ces études qu'il est effectivement possible de réduire électrochimiquement le CO<sub>2</sub> sur ces matériaux d'électrodes et que la sélectivité des réactions impliquées dépend largement de la nature de ceux-ci, mais l'intérêt de cette technique est essentiellement limité par deux inconvénients majeurs. D'une part, pour des raisons cinétiques, les réactions nécessitent une surtension (différence de potentiel entre le potentiel thermodynamique de la réaction et le potentiel réel de celle-ci) supérieure à 1 V entraînant une forte consommation énergétique. D'autre part, l'électrode métallique est plus ou moins rapidement désactivée par des phénomènes d'« empoisonnement » nécessitant de fréquentes régénérations de la surface [2]. Afin de contourner ces inconvénients, il a été proposé à partir

du début des années 1980 d'utiliser des catalyseurs moléculaires opérant en phase homogène ou immobilisés sur la surface de la cathode. Les avantages de cet arrangement en surface sont multiples : une concentration locale élevée en catalyseur près de la zone électrochimiquement active, l'utilisation d'une quantité minimale de catalyseur, et surtout, une mise en forme en films minces des catalyseurs adaptée à la réalisation de dispositifs facile à mettre en œuvre (voir le chapitre sur les dispositifs). La plupart des catalyseurs moléculaires proposés sont des complexes de métaux de transition [3]. En effet, lorsqu'ils sont réduits, ils peuvent posséder un site de coordination du métal vacant, capable d'interagir avec la molécule de CO<sub>2</sub> et, suivant un mécanisme de transfert d'électrons dit de sphère interne, activer et faciliter la réduction du CO<sub>2</sub> suivant les réactions multiélectroniques complexes décrites dans le *tableau*.

## Les principaux produits de réduction du CO<sub>2</sub> et leurs applications

Avant de présenter quelques exemples de systèmes électrocatalytiques, rappelons comment sont fabriqués actuellement les principaux produits de réduction du CO<sub>2</sub> et leur intérêt industriel.

Si le monoxyde de carbone (CO) n'est pas très intéressant en tant que tel, c'est un réactif de base de grande importance, utilisé en grande quantité pour la fabrication de composés chimiques essentiels tels que le méthanol (hydrogénation de CO), l'acide acétique (carbonylation de CO), les aldéhydes (hydroformylation d'alcènes comme le propylène par exemple), les polycarbonates, etc. Actuellement, CO est coproduit industriellement avec H<sub>2</sub> par oxydation catalytique à haute température du gaz naturel (vaporéformage), de coupes pétrolières, voire de charbon, la vapeur d'eau (ou l'oxygène) agissant comme agent oxydant. Le mélange de gaz ainsi obtenu contenant également du CO<sub>2</sub> est appelé gaz de synthèse. Le monoxyde de carbone peut être ensuite utilisé pour produire à nouveau H<sub>2</sub> via son oxydation par de la vapeur d'eau par le procédé de déplacement du gaz à l'eau. Il faut souligner que le gaz de synthèse peut également être une source intéressante d'hydrocarbures (procédé Fischer-Tropsch).

L'acide formique (HCOOH) est obtenu industriellement par des procédés de carbonylation du méthanol. Bien qu'il soit largement utilisé dans l'industrie (textiles, produits ménagers, agents de conservation et de désinfection, etc.), HCOOH est considéré industriellement comme d'intérêt mineur. Nonobstant, l'acide formique pourrait dans l'avenir voir son intérêt augmenter d'une façon considérable, grâce par exemple à son utilisation dans la technologie des piles à combustible. En effet, il pourrait servir non seulement de combustible anodique dans ces piles, mais surtout comme vecteur d'hydrogène, car il permettrait son stockage efficace et sécurisé (53 g/L de H<sub>2</sub> à température et pression ordinaire, soit environ deux fois la capacité du dihydrogène à 350 bar).

Le formaldéhyde quant à lui est produit industriellement par l'oxydation catalytique du méthanol en présence d'oxygène. En dehors de son utilisation bien connue comme agent désinfectant et conservateur, il est très utilisé dans l'industrie chimique, en particulier comme matière première pour produire différents polymères.

Enfin, outre leur intérêt comme réactifs de base de l'industrie chimique, le méthanol et le méthane constituent d'excellents carburants utilisables dans différentes technologies de production d'énergie.

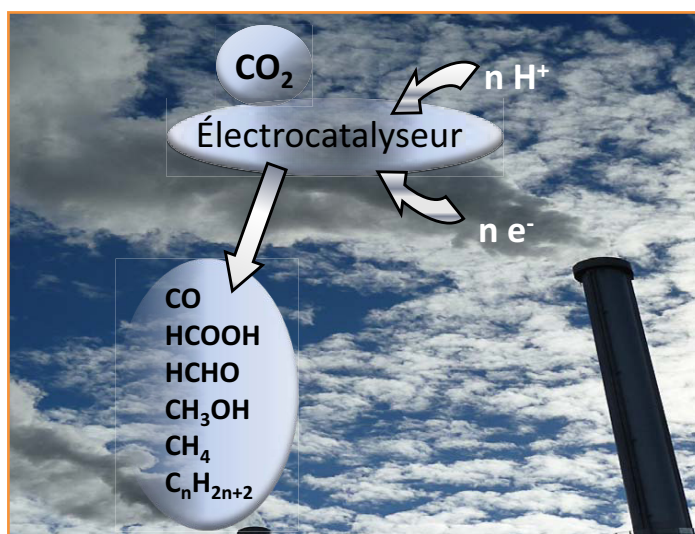


Figure 1 - La réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>.

## Exemples de systèmes électrocatalytiques en phase homogène

### Catalyse par des complexes de métaux de transition

De nombreux complexes de différents métaux ont été testés pour cette réduction électrocatalytique. On peut les regrouper essentiellement en trois groupes suivant trois types de ligands : les macrocycles azotés (porphyrines, cyclams...), les polypyridines (figure 2), et les phosphines.

La quasi-totalité de ces catalyseurs permet de réduire sélectivement le CO<sub>2</sub> suivant un processus biélectronique qui, pour la plupart d'entre eux, conduit au monoxyde de carbone. L'acide formique ou l'ion formiate sont plus rarement obtenus. La réduction du CO<sub>2</sub> en CO est très souvent accompagnée de la formation de H<sub>2</sub>. Si le rapport CO/H<sub>2</sub> pouvait être soigneusement contrôlé et ajusté, cela pourrait être alors un moyen intéressant de produire électrochimiquement du gaz de synthèse [4]. Enfin, peu de ces catalyseurs fonctionnent correctement en solvant purement aqueux, condition souhaitable à leur application à des développements industriels.

### Électroréduction en CO

L'un des tous premiers exemples significatifs impliquait comme catalyseurs des macrocycles tétraazotés de nickel et cobalt [5]. Dans un électrolyte hydro-organique (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN : 2/1), si la catalyse est efficace d'un point de vue électrochimique – rendement faradique supérieur à 90 % (rendement faradique  $r_f = \text{nombre d'électrons} \times \text{nombre de moles de produit formé} / \text{nombre de moles d'électron consommé}$ ) –, la sélectivité est modeste, avec un rapport CO/H<sub>2</sub> inférieur à 2 dans la plupart des cas.

Parmi les nombreux complexes métalliques polypyridiniques proposés, ceux qui comportent également des ligands carbonyle sont des catalyseurs très performants. L'exemple emblématique de ce type de complexes est celui des complexes de rhénium. Ces catalyseurs initialement proposés par Jean-Marie Lehn, Raymond Ziessel *et coll.* [6] ont connu un grand succès, aussi en raison de leur très bon fonctionnement comme photocatalyseur de la réduction du CO<sub>2</sub>. En tant qu'électrocatalyseurs, ils produisent généralement sélectivement du CO. Par exemple, avec le complexe [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] dans un électrolyte H<sub>2</sub>O/DMF : 1/9, CO est obtenu avec un rendement faradique de 98 %, mais la sélectivité diminue lorsque le pourcentage en H<sub>2</sub>O dans l'électrolyte utilisé augmente. Ce système a été repris et étudié en

détail à de très nombreuses reprises, avec l'objectif de déterminer le mécanisme de la catalyse, d'identifier les différents intermédiaires mis en jeu, ainsi que d'améliorer la cinétique et l'efficacité du processus [7].

Un autre exemple particulièrement intéressant concerne un complexe nickel cyclam. Ce système proposé par le groupe de Jean-Pierre Sauvage [8] présente une excellente efficacité et stabilité pour la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en CO avec des rendements faradiques atteignant 96 %. En outre, l'avantage de ce système est d'opérer à faible surtension (~ 0,1 V) et de fonctionner parfaitement en solution aqueuse. Malheureusement, ce catalyseur présente l'inconvénient de n'être réellement efficace que lorsqu'il est adsorbé sur une cathode de mercure. Avec ce catalyseur, les autres matériaux d'électrode tels que le carbone ne permettent pas des catalyses très efficaces [9], ce qui rend ce système inadapté à des applications en raison de la mise en œuvre et de la grande toxicité du mercure.

Enfin, il faut signaler que seul un nombre très restreint de catalyseurs décrits repose sur des complexes des métaux de transition les plus abondants dans la croûte terrestre que sont le fer [10] et le manganèse [11] (abondance respective : 5,6 et 0,1 % en poids [12]).

### Électroréduction en HCOOH (ou HCOO<sup>-</sup>)

Peu de systèmes électrocatalytiques permettent la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en acide formique (l'obtention de ce dernier étant souvent accompagnée de celle de CO et/ou de H<sub>2</sub>), alors que dans les systèmes photosynthétiques naturels, l'enzyme formiate déshydrogénase réalise sélectivement cette transformation à un potentiel proche de celui de la thermodynamique avec une cinétique élevée (voir l'article de Marc Fontecave *et coll.* p. 95). Il faut noter que les catalyseurs décrits sont essentiellement à base de métaux nobles et ne fonctionnent qu'en milieu hydro-organique. Il ressort de ces études qu'il est nécessaire de former lors d'une première étape le complexe hydrure correspondant par un mécanisme de réduction biélectronique associé à la capture d'un proton (H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup> → H<sup>-</sup>). Cette étape est suivie de l'insertion du CO<sub>2</sub> dans la liaison métal-hydrure pour former un complexe formato qui conduit à la libération de l'acide formique. Pour ces systèmes, une source de protons est indispensable, ce qui explique qu'ils fonctionnent essentiellement en solvants hydro-organiques. Dans ces conditions, l'eau agit comme un acide faible et évite la réactivité concurrente de l'hydrure vis-à-vis des protons pour libérer du dihydrogène. Ainsi l'acide formique a pu être obtenu avec un rendement faradique supérieur à 80 % en utilisant comme catalyseurs des complexes polypyridiniques de rhodium ou d'iridium en milieu CH<sub>3</sub>CN aqueux à des surtensions de l'ordre de 0,6 V [13].

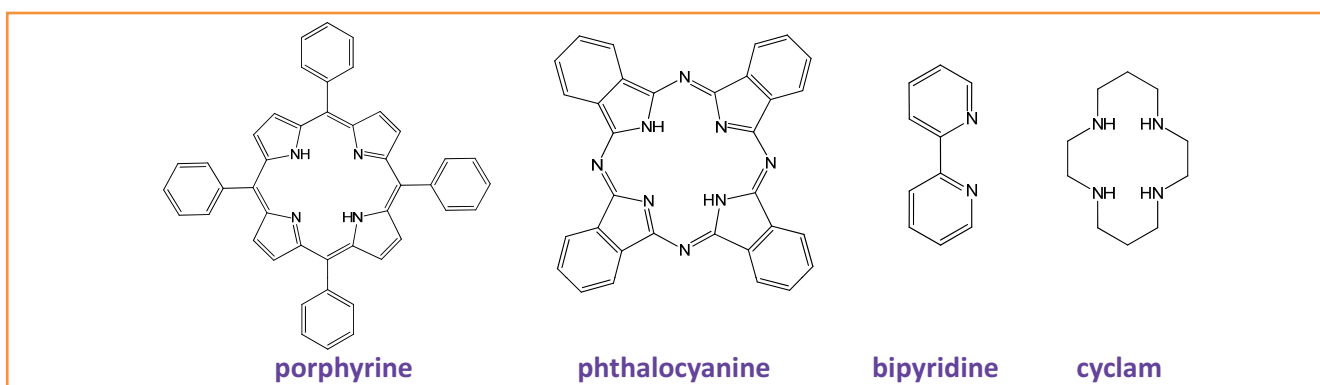


Figure 2 - Exemples de ligands utilisés par la réduction électrocatalytique en phase homogène.

## Catalyse par des composés organiques

Le seul véritable exemple de ce type de catalyseurs rapporté dans la littérature est relatif au cation pyridinium [14]. Ce cation organique a l'avantage de catalyser l'électroréduction du CO<sub>2</sub> dans un électrolyte purement aqueux (pH 5) en méthanol. Le rendement faradique de la réaction n'est pas quantitatif (30 % maximum), ce qui est néanmoins remarquable, et de plus, la surtension nécessaire est faible (~ 0,2 V). Cependant, cette catalyse nécessite l'utilisation de matériaux d'électrodes particuliers tels que du platine ou du palladium hydrogéné. Bien que le mécanisme suggéré comportant six étapes monoélectroniques soit par nature radicalaire et opère en solution, l'interaction des radicaux avec ces surfaces d'électrodes spécifiques doit jouer un rôle important.

## Exemples de systèmes électro-catalytiques en phase hétérogène

La plupart des catalyseurs proposés en phases homogènes ont aussi été testés après immobilisation sous forme de films recouvrant la cathode. Différentes techniques ont été utilisées pour réaliser ces matériaux moléculaires d'électrodes : simple dépôt, électrodépôt, incorporation dans des matrices polymères, etc. [15]. Cependant, si un certain nombre d'entre eux fonctionnent en milieux aqueux, peu présentent une stabilité et une sélectivité satisfaisantes en dehors de quelques porphyrines et phtalocyanines de cobalt [16]. Deux autres types de matériaux sont particulièrement intéressants : les polymères à liaisons métal-métal (ruthénium ou osmium) et les polyvinyles terpyridine métalliques. Le premier type de matériaux moléculaires électrocatalyse sélectivement la réduction du CO<sub>2</sub> soit en CO, soit en HCOOH en électrolytes entièrement aqueux. Cette sélectivité peut être ajustée *via* la substitution des ligands bipyridyle du polymère (figure 3).

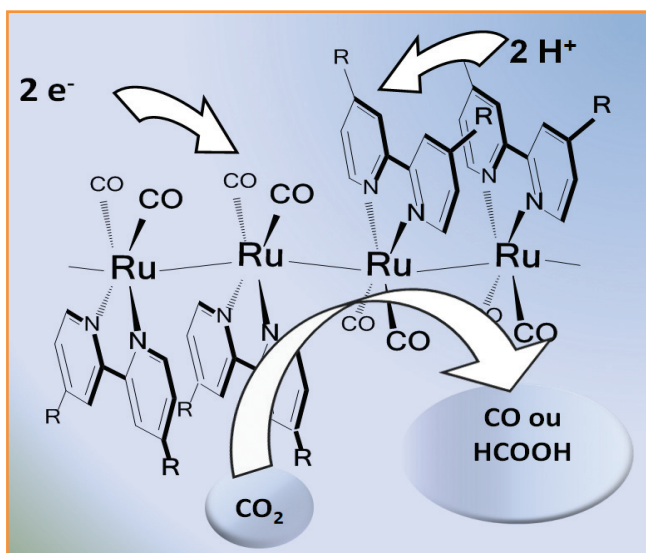


Figure 3 - Polymère à liaisons métal-métal pour l'électrocatalyse de la réduction sélective du CO<sub>2</sub>.

Ainsi, lorsque par exemple les groupes substituants R sont des groupes accepteurs d'électrons (ex. ester), HCOOH est obtenu avec un rendement faradique supérieur à 90 % en milieu basique. Ce groupe attracteur d'électrons appauvrit la densité électronique sur le métal, modifiant ainsi le

mode de coordination du CO<sub>2</sub> sur celui-ci. Des catalyseurs similaires, mais moins sensibles à l'oxygène de l'air, ont été élaborés en immobilisant préalablement les complexes pré-catalyseurs des systèmes polymétalliques dans des films de polypyrrole. Pour ces derniers, HCOOH est produit avec des rendements faradiques d'environ 99 % à pH 5 avec une surtension de 0,10 V [17]. En ce qui concerne le deuxième type de matériaux polyvinyle terpyridine, et plus spécifiquement ceux de chrome, ils présentent des performances remarquables puisqu'ils permettent en milieu aqueux la réduction du CO<sub>2</sub> en HCHO suivant une réaction à quatre électrons et quatre protons (voir *tableau p. 85*), avec un rendement faradique de 87 % et une surtension de 0,40 V [18]. Cependant, cette réactivité équivalente à celle de la photosynthèse naturelle n'a jamais été confirmée.

## Vers des dispositifs

L'une des principales difficultés de mise en œuvre de dispositifs efficaces pour ce type d'électrocatalyse provient de la faible solubilité du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux (0,033 M). Cette difficulté peut être contournée en opérant à basse température, mais surtout en utilisant des électrodes volumiques poreuses dans lesquelles le CO<sub>2</sub> est introduit sous forme gazeuse directement dans la couche électrocatalytique (voir l'article de David Pasquier p. 89). Ces électrodes sont ensuite intégrées dans des cellules électrochimiques ou photoélectrochimiques ayant une configuration proche de celle des piles à combustible [19]. Pour des cellules photoélectrochimiques, la cathode est une photocathode. Dans ce cas, la couche électrocatalytiquement active est déposée sur un semi-conducteur de type p photosensibilisé par un colorant fonctionnant à la lumière visible, ou mieux, par un semi-conducteur lui-même photosensible à ces longueurs d'ondes. Cette approche vient d'être validée par des chercheurs de Toyota Central Research and Development Laboratories Inc. [20]. Shunsuke Sato *et coll.* ont décrit pour la première fois une cellule photoélectrochimique tandem complète dans laquelle une photocathode réduisant le CO<sub>2</sub> en HCOOH est couplée à une photoanode oxydant l'eau en O<sub>2</sub>. L'ensemble du dispositif fonctionne sans apport d'énergie électrique extérieure, avec toutefois une conversion de l'énergie solaire modeste (0,04 %), mimant ainsi le fonctionnement de l'appareil photosynthétique naturel (schéma dit en Z). La photocathode est constituée d'un semi-conducteur à base de p-InP recouvert par un film de polymère de ruthénium à liaisons métal-métal décrit dans le chapitre précédent.

## Conclusion et perspectives

Si un certain nombre de systèmes moléculaires capables d'électrocatalyser efficacement et sélectivement la réduction du CO<sub>2</sub> en CO ou HCOOH, voire en HCHO, sont maintenant bien identifiés, il n'en est pas de même pour des systèmes permettant sa réduction au-delà de quatre électrons. C'est certainement le défi le plus important à relever pour l'avenir. Il est peu probable qu'un seul catalyseur moléculaire soit capable d'effectuer cette transformation complexe ; il sera certainement nécessaire d'envisager la combinaison de plusieurs catalyseurs, en particulier en milieu hétérogène, pour atteindre cet objectif. Enfin, il serait intéressant d'explorer la possibilité de coupler la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> en CO avec des réactifs chimiques, afin de réaliser *in situ* des réactions telles que l'hydroformylation d'oléfines par exemple.

## Références

- [1] Omae I., Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, p. 1384.
- [2] Hori Y., *Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes Modern Aspects of Electrochemistry*, C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (eds), Springer, **2008**, p. 89-189.
- [3] Pour les revues les plus récentes, voir : a) Benson E.E., Kubiak C.P., Sathrum A.J., Smieja J.M., Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO<sub>2</sub>, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, p. 89 ; b) Finn C., Schnittger S., Yellowlees L.J., Love J.B., Molecular approach to the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, p. 1392 ; c) Windle C.D., Perutz R.N., Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, p. 2562.
- [4] Delacourt C., Ridway P.L., Kerr J.B., Newman J., Design of an electrochemical cell making syngas (CO + H<sub>2</sub>) from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O reduction at room temperature, *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, 155, p. B42.
- [5] Fisher B., Eisenberg R., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, p. 7361.
- [6] Hawecker J., Lehn J.-M., Zissel R., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>Cl (bipy=2,2'-bipyridine), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 6, p. 328.
- [7] Simieja J.M., Kubiak C.P., Re(bipy-tBu)(CO)<sub>3</sub>Cl-improved catalytic activity for reduction of carbon dioxide: IR-spectroelectrochemical and mechanistic studies, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, p. 9283 et réf. citées.
- [8] Beley M., Collin J.-P., Ruppert R., Sauvage J.-P., Nickel(II) cyclam - an extremely selective electrocatalyst for reduction of CO<sub>2</sub> in water, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, p. 1315.
- [9] Froehlich J.D., Kubiak C.P., Homogeneous CO<sub>2</sub> reduction by Ni(cyclam) at a glassy carbon electrode, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, p. 3932.
- [10] Costentin C., Drouot S., Robert M., Savéant J.-M., A local proton source enhances CO<sub>2</sub> electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst, *Science*, **2012**, 338, p. 90 et réf. citées.
- [11] Bourrez M., Molton F., Chardon-Noblat S., Deronzier A., [Mn(bipyridyl)(CO)<sub>3</sub>Br]: an abundant metal carbonyl complex as efficient electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 9903.
- [12] www.chemicool.com
- [13] a) Bolinger C.M., Story N., Sullivan B.P., Meyer T.J., Electrocatalytic reduction of carbone dioxide by 2,2'-bipyridine complexes of rhodium and iridium, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, p. 4582 ; b) Kang P., Cheng C., Chen Z., Schauer C.K., Meyer T.J., Brookhart M., Selective electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate by water-stable iridium dihydride pincer complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 5500.
- [14] a) Seshadri G., Lin C., Bocarsly A.B., A new homogeneous electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide to methanol at low overpotential, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 372, p. 145 ; b) Cole E.B., Lakkaraju P.S., Rampulla D.M., Morris A.J., Abelev E., Bocarsly A.B., Using a one-electron shuttle for the multielectron reduction of CO<sub>2</sub> to methanol: kinetic, mechanism, and structural insights, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 11539.
- [15] Pour une revue récente, voir Inglis J., MacLean B.J., Pryce M.T., Vos J.G., Electrocatalytic pathways towards sustainable fuel production from water and CO<sub>2</sub>, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, p. 2571.
- [16] Isaacs M., Armijo F., Ramirez G., Trollund E., Biaggio S.R., Costamagna J., Aguirre M.J., Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> mediated by poly-M-aminophthalocyanine (M=Co, Ni, Fe): poly-Co-tetraaminophthalocyanine, a selective catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 229, p. 249.
- [17] Chardon-Noblat S., Deronzier A., Zissel R., Zsoldos D., Electroreduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by polymeric [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> films in aqueous media: parameters influencing the reaction selectivity, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 444, p. 253 ; Chardon-Noblat S., Collomb-Dunand-Sauthier M.-N., Deronzier A., Orillon M., Zissel R., Zsoldos D., Cathode for reduction of carbon dioxide and method for manufacturing such a cathode, Brevet FR2747694B1, UK 1996, US **1997**.
- [18] Ramos Sende J.A., Arana C.R., Hernández L., Potts K.T., Keshevarz-K M., Abruña H.D., Electrocatalysis of CO<sub>2</sub> reduction in aqueous media at electrodes modified with electropolymerized films of vinylterpyridine complexes of transition metals, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 3339.
- [19] Bensaid S., Centi G., Garrone E., Perathoner S., Saracco, G., Towards artificial leaves for solar hydrogen and fuels from carbon dioxide, *ChemSusChem*, **2012**, 5, p. 500.
- [20] Sato S., Arai T., Morikawa T., Uemera K., Suzuki T.M., Tanaka H., Kajino T., Selective CO<sub>2</sub> conversion to formate conjugated with H<sub>2</sub>O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 15240.



A. Deronzier

Alain Deronzier (auteur correspondant) est directeur de recherche émérite CNRS et Sylvie Chardon-Noblat est directrice de recherche CNRS au Département de Chimie, Grenoble\*.



S. Chardon-Noblat

\* Université Joseph Fourier-Grenoble 1/CNRS, Département de Chimie moléculaire (DMC) UMR 5250, Équipe de Chimie Inorganique Redox (CIRe), Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (ICMG) FR-CNRS-2607, 301 rue de la Chimie, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 09.  
Courriels : alain.deronzier@ujf-grenoble.fr, sylvie.chardon@ujf-grenoble.fr

CLARIANT

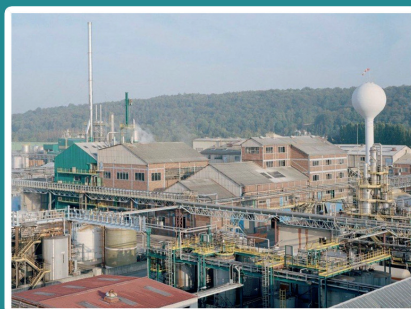
What is precious to you?

### Clariant

#### Des Spécialités chimiques en Picardie

Des activités orientées vers l'élaboration et la fabrication de spécialités chimiques à forte valeur ajoutée, dont 60% sont exportés : chimie organique et minérale, résines synthétiques et spécialités de chimie fine.

Des domaines d'application les plus variés : agriculture, produits alimentaires, pharmacie, détergence, pétrole, cosmétiques, textile et papier, traitement des eaux.



Usine de Lamotte - 60350 Trosly Breuil  
Tél. : 03 44 85 40 00 - www.clariant.fr

### Réduction de liaisons C-C multiples par électrocatalyse moléculaire

#### Des hydrogénations sans hydrogène, voire sans hydrures

**Résumé** L'électrification des procédés de synthèse chimique est une étape clé pour la transition vers l'utilisation des ressources renouvelables. Les réactions d'oxydoréduction, et en particulier celles d'hydrogénation de composés organiques insaturés, essentielles en chimie fine et de commodités, se prêtent particulièrement bien à cette approche. L'électrocatalyse moléculaire est à ce jour encore peu explorée pour les substrats organiques, bien que fortement documentée pour les petites molécules à liaisons multiples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Ces hydrogénations électrocatalytiques se passent de dihydrogène, mais reposent sur des transferts d'électrons et protons vers les substrats d'intérêt. Récemment, des complexes de nickel ont été mis en évidence comme électrocatalyseurs pour l'hydrogénation des alcynes vers les alcènes *cis*. Ces systèmes électrocatalytiques se distinguent par leur sélectivité élevée pour la semi-hydrogénation et excluent la surhydrogénation vers les alcanes. Il a aussi été montré que le mécanisme le plus favorable alterne transfert d'électrons et de protons via un intermédiaire métallacyclique sans pour autant faire apparaître d'espèces métal-hydrure, pourtant communes en catalyse d'hydrogénation. Ce schéma peut élargir le spectre d'application des hydrogénations aux molécules portant des groupes sensibles aux intermédiaires hydrure, et ouvre également des perspectives électrochimiques innovantes pour la fonctionnalisation de liaisons multiples.

**Mots-clés** **Électrocatalyse, hydrogénation, électrosynthèse, liaisons multiples, complexes moléculaires.**

**Abstract** **Reduction of multiple C-C bonds by molecular electrocatalysis: hydrogenations without hydrogen, or even without hydrides**

Electrifying chemical synthetic processes is a key step in transitioning to renewable resources. Redox reactions, and in particular the hydrogenations of unsaturated organic compounds widely used in fine and commodity chemicals, are ideally suited to this approach. To date, the molecular electrocatalysis of these reactions has been little explored for organic substrates, although the approach is well documented for small molecules with multiple bonds ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Such electrocatalytic hydrogenations do not require molecular hydrogen, but involve the transfer of electrons and protons to the substrates of interest. Recently, nickel complexes have been disclosed as electrocatalysts for the hydrogenation of alkynes to *cis*-alkenes. These electrocatalytic systems are characterized by a high selectivity for semihydrogenation and do not give rise to overhydrogenation to alkanes. It has also been established that the most favourable mechanism alternates electron and proton transfers via a metallacyclic intermediate but does not involve metal-hydride species, which are though ubiquitous in hydrogenation catalysis. This scheme may broaden the spectrum of hydrogenation applications to molecules carrying groups sensitive to hydride intermediates, but also opens up innovative electrochemical prospects for the functionalisation of multiple bonds.

**Keywords** **Electrocatalysis, hydrogenation, electrosynthesis, multiple bonds, molecular complexes.**

#### Vers une électrification des procédés

Une transition énergétique est cruciale pour préserver des conditions acceptables de vie humaine sur Terre. Une telle transformation nécessite que nos sociétés restreignent, voire *in fine* se passent de l'exploitation de ressources fossiles, en particulier des carburants fossiles tels les hydrocarbures et les remplacent par des ressources énergétiques ne contribuant pas au dérèglement climatique. Les technologies de capture et transformation des énergies renouvelables génèrent en premier lieu de l'électricité, qui devrait être amenée à prendre une importance majeure comme vecteur énergétique.

Dans ce contexte, il peut être intéressant d'utiliser autant que possible l'électricité comme vecteur énergétique pour l'application finale. Cela se conçoit pour le particulier mais, à plus forte tendance, pour le secteur industriel. L'industrie représente en effet 37 % de la consommation énergétique globale, dont 66 % d'origine fossile, et devra voir la part d'électricité au sein du mix énergétique augmenter de 23 à 30 % en 2030 dans le cadre de l'objectif zéro émission nette à horizon 2050 [1].

Dans ce scénario, l'industrie chimique est amenée à accroître sa consommation électrique de 8 % jusqu'à environ 18 % d'ici 2030 [2]. Cette augmentation requiert la mise en œuvre de solutions de chauffage plus efficaces (pompes à chaleur, fours électriques ou à arc plasma), mais s'opérera aussi grâce à une électrification directe des procédés de synthèse, passant d'une approche thermique à une approche électrochimique, dite d'électrosynthèse (*figure 1*). Cette approche est d'ailleurs largement explorée dans le cadre du stockage de l'énergie solaire, notamment par des méthodes (photo)électrocatalytiques [3].

#### L'hydrogénation de liaisons multiples par voies thermique et électrochimique

Les réactions d'oxydoréduction sont particulièrement adaptées à une électrification, puisqu'elles mettent en jeu un échange de charges électroniques idéalement réalisé grâce à un courant électrique. Un exemple prototype et conceptuellement simple est celui des réactions d'hydrogénation,

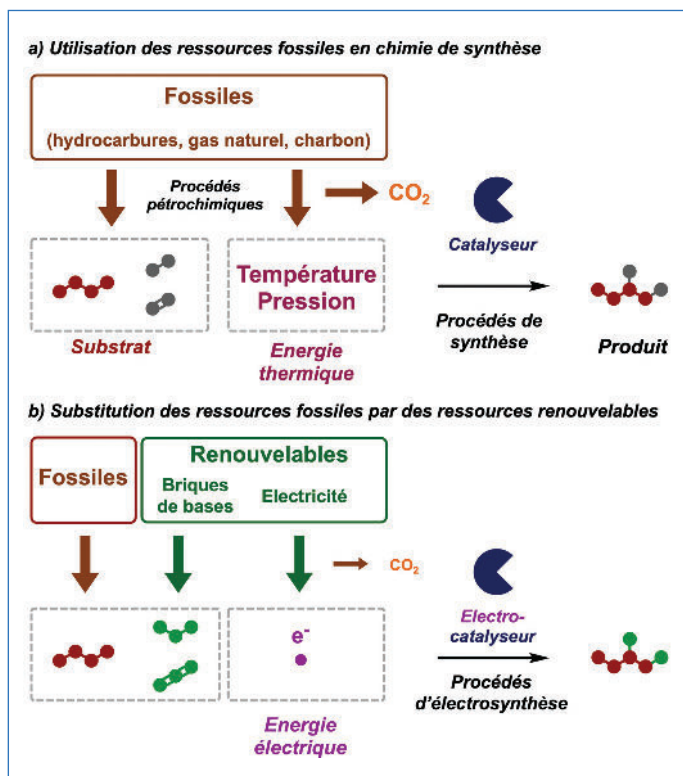


Figure 1 - Vers une transition des ressources fossiles a) vers les ressources renouvelables, b) en chimie de synthèse.

et notamment celles des squelettes organiques insaturés. Il s'agit de réactions de réduction qui impliquent un transfert de dihydrogène sur la molécule d'intérêt. Il est estimé qu'environ un quart des procédés chimiques passe par une étape d'hydrogénation catalytique. Parmi les hydrogénations (au sens strict du terme) les plus courantes se trouvent les conversions de liaisons multiples CC ou CO, rencontrées par exemple dans l'élimination d'impuretés à haut degré d'insaturation des flux d'oléfines ou dans la conversion de monoxyde (voire dioxyde) de carbone en méthanol. Un autre exemple notable est l'hydrogénation partielle des cycles aromatiques par réduction de Birch. Relevons ici que le problème inverse de déshydrogénation est également d'intérêt, comme dans le cadre de la conversion de biomasse.

Un exemple typique est l'hydrogénation sélective des alcynes en alcènes (figure 2) qui intervient notamment en chimie de commodités pour purifier les flux d'éthylène de traces d'acétylène résiduel, mais aussi en chimie fine, entre autres, dans la synthèse de la vitamine A. L'approche traditionnellement employée se fait par addition de dihydrogène moléculaire ( $H_2$ ) en conditions thermiques à pression et température modérées à élevées (20-35 bar, 25-100 °C) et permise par des catalyseurs à base de palladium supporté, tel le palladium de Lindlar. Un défi important dans cette transformation est la sélectivité à haute conversion vers les produits de semi-hydrogénation, les alcènes, en limitant la surhydrogénation vers les alcanes à faible valeur ajoutée. Les catalyseurs hétérogènes de Pd supporté offrent une sélectivité intrinsèque importante. Lorsqu'une bonne tolérance à d'autres groupes fonctionnels est nécessaire en chimie fine, des catalyseurs moléculaires, souvent à base de métaux nobles tels que le rhodium, se révèlent très sélectifs en opérant en conditions particulièrement douces. Cependant, les efforts de recherche visent à substituer les métaux nobles par des métaux de transition de première ligne (cobalt, nickel, cuivre), plus abondants.

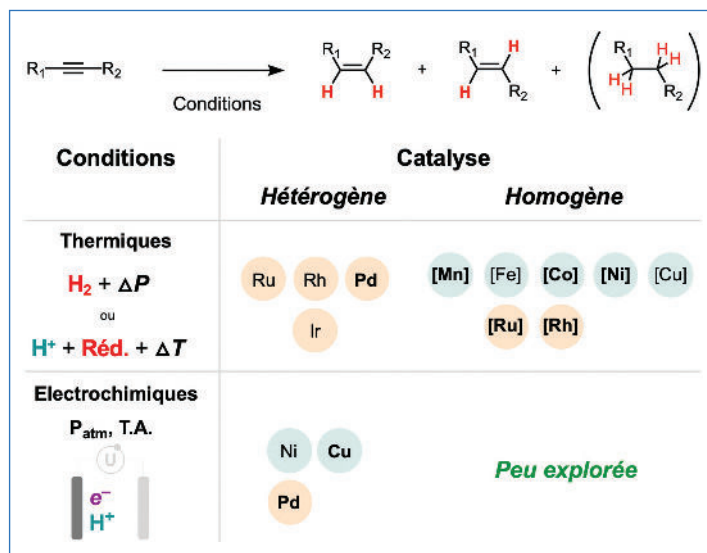


Figure 2 - Semi-hydrogénation des alcynes : principaux catalyseurs métalliques en conditions thermiques et électrochimiques. Réd. : réducteur chimique.

Diverses stratégies sont alors explorées pour garantir une sélectivité élevée de semi-hydrogénation, comme par exemple l'ajout de compétiteurs de surface pour limiter l'adsorption de l'oléfine produite au catalyseur et ainsi sa surhydrogénation [4].

L'approche alternative électrosynthétique de cette réaction gagne en importance dans la perspective décrite plus haut d'électrification des procédés chimiques. Cette approche substitue au dihydrogène des électrons et des protons. La méthode n'est pas nouvelle, puisque la possibilité d'hydrogéner des alcynes par voie électrochimique a été notée dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, mais elle peut aujourd'hui s'appuyer sur une performance accrue des matériaux d'électrodes et des assemblages de cellule, s'inspirant notamment des technologies de pile à combustible. L'utilisation possible de l'eau comme donneur de proton, voire solvant d'électrolyte, représente un des points vertueux de cette approche. On notera que des méthodes photocatalytiques sont également explorées à l'heure actuelle pour ces transformations.

Basées initialement sur le palladium, émergent désormais des cathodes de travail efficaces construites sur des métaux de transition de première ligne (nickel, cuivre), souvent en alliage métallique ou avec des hétéroéléments (soufre, sélénium). Certains de ces systèmes parviennent à combiner des sélectivités de semi-hydrogénation élevées à conversion quasi quantitative, avec des rendements faradiques élevés et une bonne stabilité. Au vu des sélectivités particulièrement importantes obtenues en conditions homogènes douces et des modifications de structure plus aisées à mettre en œuvre pour les catalyseurs moléculaires, l'exploration de leurs pendants électrocatalytiques prend tout son intérêt.

### Un électrocatalyseur moléculaire pour l'hydrogénation d'alcynes

Ce domaine d'étude restait largement inexploré lorsque nous avons débuté nos travaux, à l'exception de quelques systèmes non sélectifs ou pour lesquels la nature du catalyseur n'était pas bien définie. Ce fait est d'autant plus étonnant qu'une approche par électrocatalyse moléculaire de ce problème, en essence la réduction biélectronique d'une liaison  $\pi$ , est déjà bien établie dans le cadre de l'hydrogénation d'autres

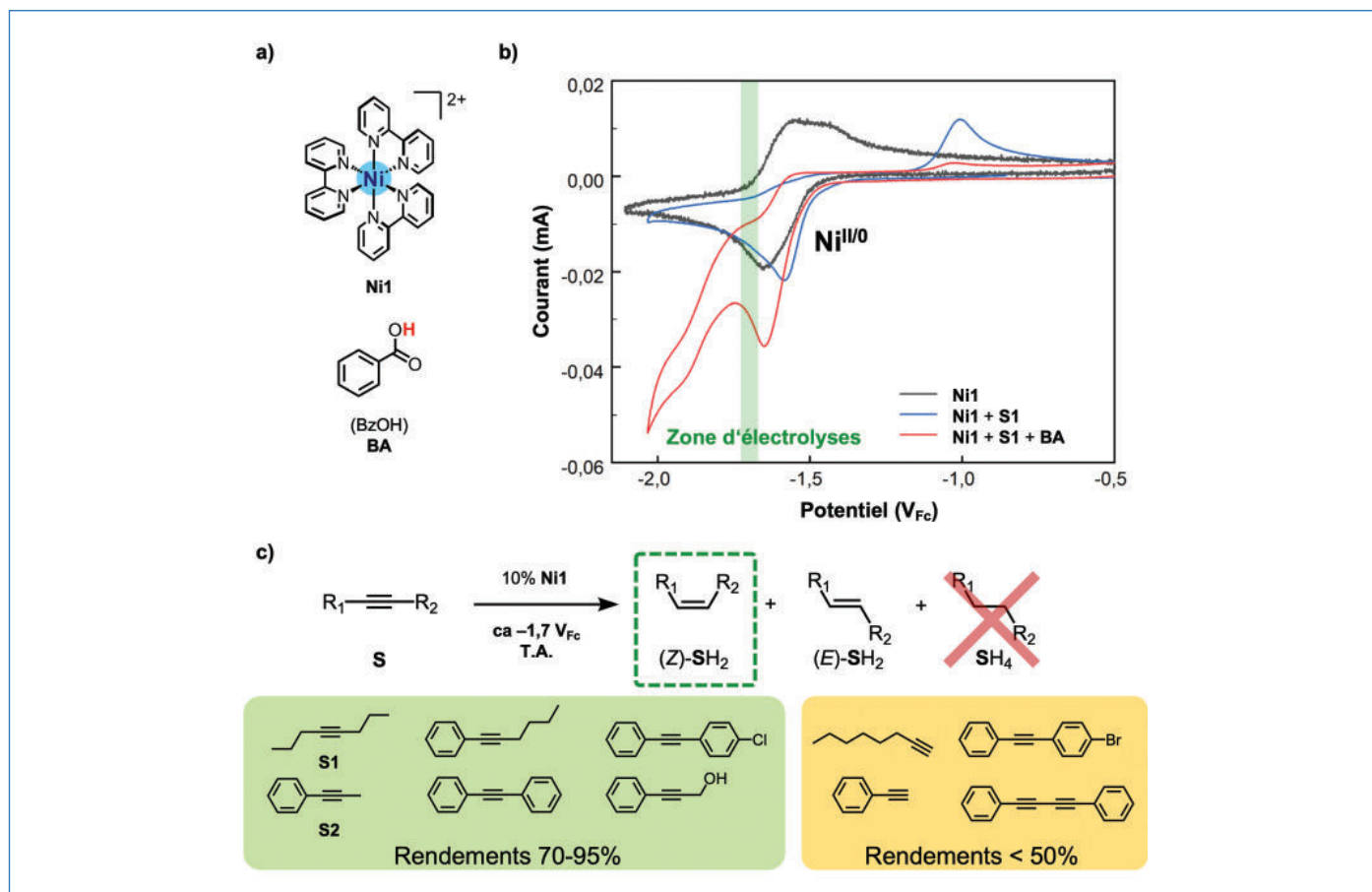


Figure 3 - Électrocatalyse moléculaire de réduction des alcynes : a) système catalytique, b) voltampérométrie cyclique ( $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; électrode de travail : carbone vitreux) de **NiI** (1 mM) seul, en présence de **S1** (100 mM) et en présence de **S1** et **BA** (50 mM). c) Résultats d'électrolyse à potentiel contrôlé pour divers alcynes ([**NiI**] = 1 mM; [**S**] = 10 mM; [**BA**] = 100 mM;  $E_{\text{app}} \approx -1,7 \text{ V}_{\text{Fc}}$ ; 2,5 h; électrode de travail : mousse de carbone). Électrolyte : DMF 0,1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .

insaturations organiques, l'électroréduction du  $\text{CO}_2$  vers CO ou  $\text{HCOO}^-$  en étant un exemple des plus marquants.

La première piste nous a mené à réexplorer des complexes de nickel, et plus précisément le complexe tris(2,2'-bipyridine)nickel(II) [ $\text{Ni}(\text{bpy})_3$ ] $^{2+}$  (**NiI**, figure 3a, bpy = 2,2'-bipyridine). Cette inspiration prenait naissance dans l'activité électrocatalytique de ce complexe en carboxylation des alcynes, rapportée déjà dans les années 1990. En substituant le  $\text{CO}_2$  par les protons, nous espérons pouvoir ainsi accéder à une réaction d'hydrogénation en lieu d'une carboxylation. Tout d'abord, l'étude par voltampérométrie cyclique (figure 3b) a montré que le complexe subissait une réduction biélectronique d'un état Ni(II) vers un état formel Ni(0) avec un potentiel de pic de vague cathodique de -1,64 V par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (noté  $V_{\text{Fc}}$ ). De manière plus intéressante, cette vague voit son potentiel de pic déplacé positivement et perd sa réversibilité après ajout d'un alcyne type (l'oct-4-yne = **S1**) et développe des courants plus intenses, signe d'électrocatalyse, lorsqu'une source de protons (l'acide benzoïque = BzOH = **BA**) est ensuite introduite.

Des électrolyses à potentiel constant centré sur la vague électrochimique d'intérêt ont démontré la conversion totale de l'alcyne de départ en alcène (oct-4-ène = **S1H<sub>2</sub>**) avec un rendement chimique d'environ 68 % et faradique (R.F.) d'environ 54 % (l'écart aux stœchiométries provenant vraisemblablement de réactions parasites d'oligomérisation de l'alcyne/alcène ou de production de dihydrogène). Plusieurs expériences de contrôle ont permis d'établir qu'il s'agissait bien d'une électrocatalyse moléculaire, la structure du catalyseur étant primordiale pour l'activité. Une exploration de

substrats (figure 3c) révèle que le système produit de bons rendements pour la conversion d'alcynes internes, et peut notamment tolérer des groupes chloro ou propargyle. Les alcynes terminaux mènent à des rendements plus modestes, du fait de réactions parasites de dimérisation/oligomérisation, alors que la présence dans la molécule d'un atome de brome limite fortement l'activité, sans doute par addition oxydante de la liaison C-Br sur un intermédiaire de nickel réduit, générant des espèces catalytiquement inactives. De manière générale, une sélectivité pour les oléfines *cis* a été observée. Cependant, la signature de cette électrocatalyse moléculaire est la très haute sélectivité en semi-hydrogénation, puisque les produits de surhydrogénation restent à l'état de traces, tout au plus, même à conversion totale [5].

### Une hydrogénation exempte d'intermédiaires hydure

Ces résultats nous ont alors amené à examiner le type de mécanismes moléculaires mis en jeu au cours de la réaction électrocatalytique [6]. Tout d'abord, la modification du comportement électrochimique du complexe en présence d'alcyne substrat suggère une coordination de ce dernier à un état réduit Ni(0). L'état Ni(0) initial est en fait un complexe [ $\text{Ni}(\text{bpy})_2$ ] ayant éliminé un ligand bipyridine suite à la réduction à deux électrons du complexe [ $\text{Ni}(\text{bpy})_3$ ] $^{2+}$  (figure 4a) comme rapporté dans la littérature et confirmé par nos soins via voltampérométrie et électrolyse à potentiel constant couplée à une analyse par RMN. Des expériences de synthèse organométallique ont ensuite montré qu'en contact avec

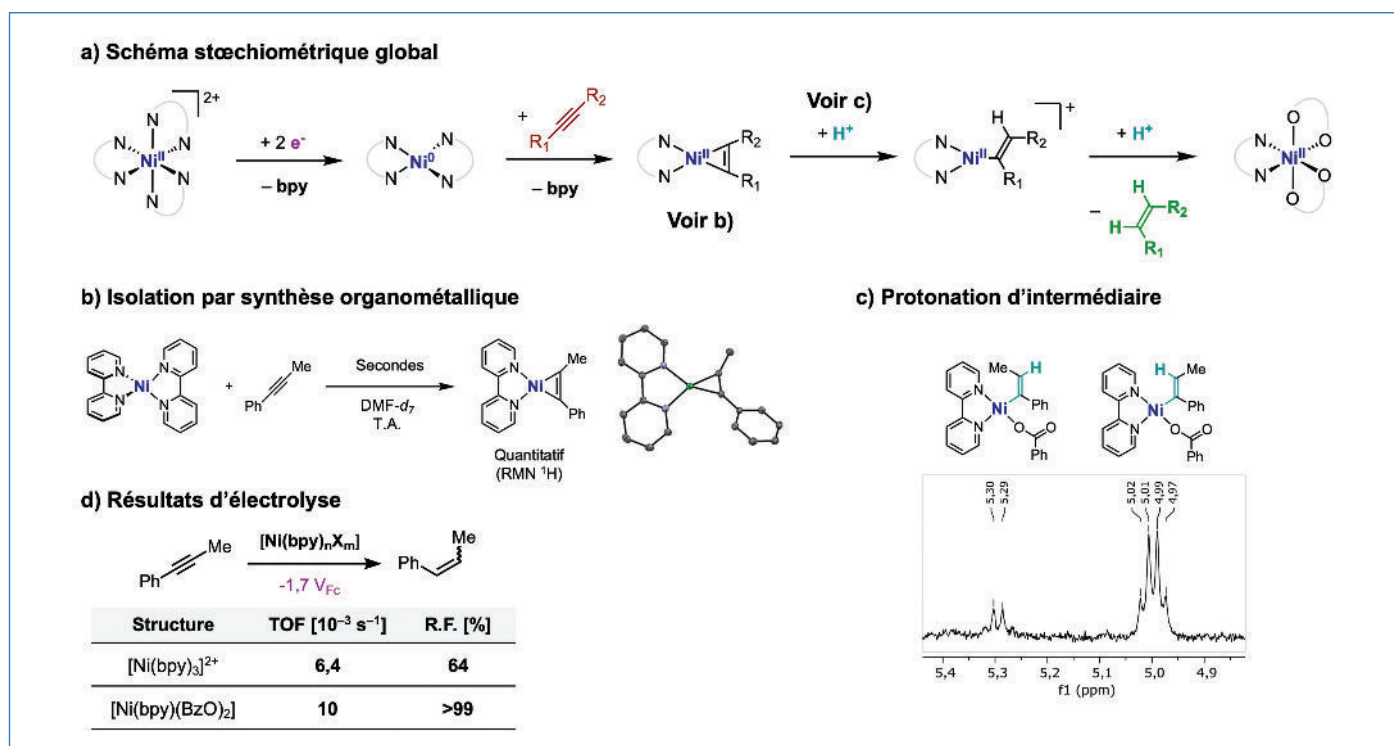


Figure 4 - a) Schéma global du mécanisme en conditions stœchiométriques. b) Isolation de l'intermédiaire nickelacyclopropène par synthèse organométallique et structure moléculaire associée obtenue par diffraction des rayons X. c) Protonation de cet intermédiaire par un équivalent d'acide benzoïque (RMN  $^1\text{H}$ ; DMF- $d_7$ , 0,1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ). d) Résultats comparatifs d'électrolyse pour  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{BzO})_2]$  (conditions identiques à la figure 3). N $\wedge$ N = bpy; O $\wedge$ O = BzO $^-$ ; TOF (« turnover frequency ») : fréquence de cycle catalytique.

un alcyne type (le 1-phénylprop-1-yne = **S2**, figure 3c) le complexe  $[\text{Ni}(\text{bpy})_2]$  génère de manière rapide et quantitative un complexe nickel-alcyne  $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{S2})]$ , par déplacement d'une seconde bipyridine. Ce complexe a été isolé et sa structure moléculaire élucidée, notamment par diffraction des rayons X sur monocristaux (figure 4b). Il s'agit d'un complexe plan carré au sein duquel la triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  est étirée par rapport à l'alcyne libre et montre une forte déviation de la linéarité autour des atomes de carbone. Ces éléments suggèrent une addition oxydante de l'alcyne sur le centre  $\text{Ni}(0)$  et le complexe obtenu est donc mieux caractérisé par un formalisme de type  $\text{Ni}(\text{II})$  nickelacyclopropène.

Par introduction d'un équivalent d'acide benzoïque à basse température ( $-30^\circ\text{C}$ ), une solution de ce complexe dans le diméthylformamide perdeutééré en présence d'électrolyte support ( $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) donne naissance à des signaux vinyliques (quadruplets) en RMN du proton, démontrant une protonation du nickelacyclopropène (figure 4c). Lorsque deux équivalents d'acide sont ajoutés à température ambiante à une solution contenant l'intermédiaire nickelacyclopropène, un équivalent d'oléfine est généré, avec un rapport diastéréoisomérique (*Z/E*) proche de celui observé dans le produit d'électrocatalyse. Précipite également un complexe de nickel que nous avons identifié comme étant  $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{BzO})_2]$  (= **Ni2**) issu d'une réaction de complexation entre le centre métallique réoxydé et la base conjuguée de l'acide utilisé. Ainsi était démontrée la possibilité d'effectuer un cycle stœchiométrique de production d'alcène depuis l'alcyne par réduction biélectronique du  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$  puis double protonation.

Nous nous sommes ensuite attachés à élucider le mécanisme opérant en conditions électrocatalytiques. Le complexe  $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{BzO})_2]$  est également un électrocatalyseur pour la réaction d'intérêt, surpassant même les performances du complexe  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$  parent (figure 4d) et le premier a donc été mis en jeu dans ces expériences. L'analyse du pied de

vague voltampérométrique en conditions électrocatalytiques variées a mis en évidence une loi cinétique de la forme  $k_{\text{app}}[\text{Ni}]^1[\text{alcyne}]^0[\text{BzOH}]^1$ , ainsi qu'un effet cinétique isotopique  $^2\text{H}$  (ECI) important d'une valeur de 6,8 (figure 5a). Ces éléments laissent envisager une étape de protonation comme étant cinétiquement limitante. Les mécanismes réactionnels les plus plausibles ont ensuite été explorés par une approche de chimie théorique (DFT, « density-functional theory » : théorie de la fonctionnelle de la densité) afin d'estimer l'énergie des intermédiaires et états de transition mis en jeu. L'analyse de ces données a démontré que le chemin réactionnel le plus favorable alterne réductions (étapes électrochimiques, notées E) et protonations (étapes chimiques, notées C) des intermédiaires réactionnels (figure 5b) et le cycle ainsi abrégé en ECEC. Pour ce mécanisme a en outre été observé un très bon accord des paramètres expérimentaux avec ceux calculés, notamment concernant les ordres partiels, la valeur de l'effet isotopique et l'écart énergétique global. D'autre part, les calculs indiquent dans ce cas que l'étape cinétiquement déterminante est une protonation, ainsi qu'attendu des résultats expérimentaux. En l'occurrence, il s'agit de la protonation de l'intermédiaire nickelacyclopropène, identifié comme état dormant (ED), en un complexe cationique de vinylnickel(I).

La possibilité de la formation de métal-hydrure au sein du système électrocatalytique a enfin été évaluée, au vu de l'ubiquité de tels intermédiaires dans les réactions d'hydrogénation. Le criblage par DFT a indiqué un hydrure de  $\text{Ni}(\text{II})$  comme étant le plus accessible d'un point de vue énergétique. La génération de cette espèce est possible et mène, vraisemblablement par protonation, à la production de dihydrogène, ainsi qu'observé de manière sous-stœchiométrique lorsque l'alcyne est exempt du milieu électrocatalytique, tout autre paramètre étant identique. Cependant, en présence d'alcyne, le flux électronique est totalement dirigé vers la réaction de semi-hydrogénation d'alcyne (rendement faradique proche

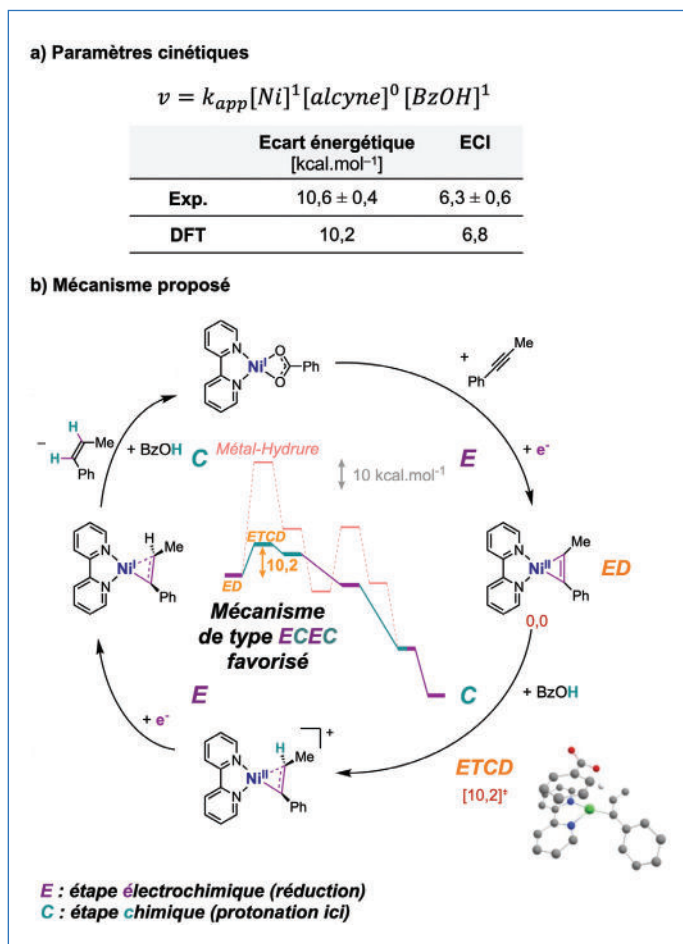


Figure 5 - a) Paramètres cinétiques expérimentaux et calculés ; b) cycle électrocatalytique calculé de type ECEC et diagramme énergétique correspondant simplifié. Énergie  $\Delta G$  en kcal.mol<sup>-1</sup> ; niveau de théorie PBE-D3/6-311+G(d,p) avec modèle de solvatation implicite CPCM (DMF) et potentiel appliqué  $E_{app} = -1,7 V_{Fc}$ . Écart énergétique global : écart entre l'intermédiaire cinétiquement déterminant (ici : ED) et l'état de transition cinétiquement déterminant (ETCD) correspondant ici à l'étape cinétiquement déterminante.

de l'unité avec **Ni2**) et la quantité de dihydrogène produite devient inférieure aux limites de détection. Ces résultats concordent là aussi avec les énergies calculées, prédisant que la génération d'un métal-hydrure est peu compétitive (figure 5b) en comparaison du mécanisme de type ECEC décrit plus haut.

### Mise en perspective

Ces résultats ont ainsi pu mettre en évidence un mécanisme de semi-hydrogénation par électrocatalyse moléculaire n'impliquant pas d'espèce métal-hydrure comme intermédiaires réactionnels. Il est intéressant de noter que, à une exception près, l'ensemble des études contemporaines rapportant l'utilisation d'électrocatalyseurs moléculaires pour l'hydrogénation de liaisons CC multiples proposent le passage par des intermédiaires métal-hydrure (de cobalt ou nickel) comme espèce clé [7] (figure 6a). Un seul système opère via un mécanisme qui ne fait pas intervenir d'hydrure, en employant pour cela un médiateur de transfert d'électron concerté avec le transfert de proton (CPET, « concerted proton-electron transfer »), construit sur un dérivé du cobaltocène décoré par un site de protonation (figure 6b). Cependant, cette approche exclut aussi la coordination du substrat au centre métallique. L'originalité du système [Ni(bpy)<sub>3-n</sub>(BzO)<sub>n</sub>]<sup>q</sup> (n = 0, 2) que nous avons mis en évidence est que le cycle court-circuite les intermédiaires hydrure tout en permettant la formation d'un adduit métal-substrat, ce qui est l'apanage de la catalyse organométallique (figure 6c). Cet aspect est d'intérêt car la coordination du substrat est un facteur primordial dans l'activation des liaisons à former/casser, mais aussi pour passer d'une sélectivité (régio- ou stéréo-) dictée par le substrat à une sélectivité orientée par le catalyseur.

Nous espérons désormais poursuivre l'exploration d'une telle électrocatalyse moléculaire sous divers angles. D'une part, l'amélioration des performances d'hydrogénation en termes

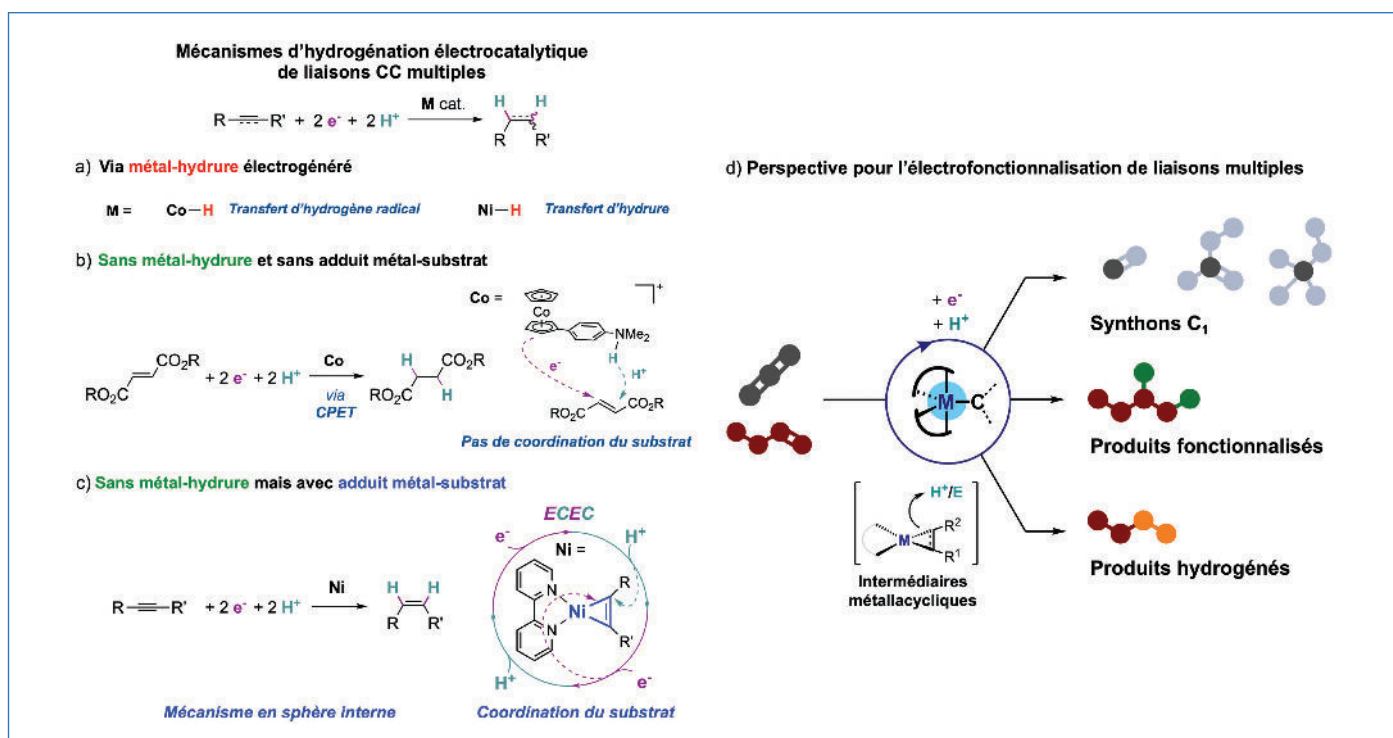


Figure 6 - Électrocatalyse moléculaire d'hydrogénation de liaisons CC multiples : a) par des intermédiaires métal-hydrure, b) via un médiateur CPET. c) Mécanisme sans hydrure mais avec rétention de coordination du substrat présenté ici. d) Perspective pour l'électrofonctionnalisation de molécules organiques insaturées, notamment avec le CO<sub>2</sub> comme brique de base.

de vitesse catalytique et de rendements pourra être envisagée par modification moléculaire dirigée de la structure du catalyseur, en s'appuyant notamment sur un pré-cribleage en chimie théorique. Une application bénéfique de cette approche pourra aussi s'envisager sur des substrats portant des groupes sensibles à la présence d'hydrures. En outre, l'immobilisation sur surface d'électrode devrait permettre un emploi du catalyseur en procédé d'électrosynthèse en flux.

D'autre part, il sera intéressant d'étudier si le mécanisme d'hydrogénation sans hydrure révélé dans le cas des alcynes opère également pour d'autres insaturations organiques. Enfin, un aspect important à considérer dans des visées applicatives est l'utilisation pour cette chimie électrohydrogénante d'une source de protons elle aussi abondante et bon marché. Idéalement, cette source de protons pourrait être l'eau, qui présenterait également l'avantage de pouvoir coupler ces réactions de réduction à l'oxydation de l'eau comme contre-réaction, générant comme sous-produit le dioxygène, inoffensif. Pour répondre au défi présenté par la faible solubilité des substrats organiques peu hydrophiles dans l'eau comme acide de choix, la mise en jeu d'émulsions peut s'envisager. Des travaux réalisés en collaboration avec le groupe d'Alexis Bordet (MPI-CEC) ont montré que des émulsions de type Pickering permettent une hydrogénation électrocatalytique de substrats hydrophobes au sein d'une phase organique à l'interface avec une phase aqueuse fournissant les protons nécessaires à l'hydrogénation [8]. Ce type d'émulsions peut ainsi être envisagé pour remédier au manque de solubilité dans le cas d'électrohydrogénations de composés organiques en conditions partiellement aqueuses.

Mais au-delà des transformations d'hydrogénation pure, l'exploitation de cette approche pour des réactions d'hydrofonctionnalisation est un axe offrant de nombreuses opportunités. Ici, il pourra être particulièrement intéressant de tirer parti de la réactivité des intermédiaires électrogénérés de type métallacycle vers d'autres électrophiles, visant ainsi la formation de liaison carbone-carbone ou carbone-hétéroatome. Cette démarche permettrait par exemple le couplage avec des briques de bases abondantes, voire renouvelables (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), afin d'électrifier la synthèse catalytique de produits fonctionnalisés et à plus forte valeur ajoutée [9] (figure 6d).

[1] [www.iea.org/energy-system/industry](http://www.iea.org/energy-system/industry) (consulté le 11/12/2023).

[2] [www.iea.org/energy-system/industry/chemicals](http://www.iea.org/energy-system/industry/chemicals) (consulté le 11/12/2023).

[3] N. Kaeffer, N. Queyriaux, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero, Les carburants solaires : photosynthèse artificielle et procédés photo-électrochimiques, *L'Act. Chim.*, **2015**, 397, p. 63-68 ; V. Artero, Catalyseurs alternatifs pour les technologies hydrogène : une approche bio-inspirée, *L'Act. Chim.*, **2019**, 437, p. 25-29 ; N. Kaeffer *et al.*, The dark side of molecular catalysis: diimine-dioxime cobalt complexes are not the actual hydrogen evolution electrocatalyst in acidic aqueous solutions, *ACS Catal.*, **2016**, 6, p. 3727-37 ; N. Kaeffer *et al.*, Covalent design for dye-sensitized H<sub>2</sub>-evolving photocathodes based on a cobalt diimine-dioxime catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 12308-311 ; N. Coutard, N. Kaeffer, V. Artero, Molecular engineered nanomaterials for catalytic hydrogen evolution and oxidation, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 13728-748 ; C.K. Mavrokefalos, N. Kaeffer, H.J. Liu, F. Krumeich, C. Copéret, Small and narrowly distributed copper nanoparticles supported on carbon prepared by surface organometallic chemistry for selective hydrogenation and CO<sub>2</sub> electroconversion processes, *ChemCatChem*, **2019**, 12, p. 305-313.

[4] N. Kaeffer, D. Mance, C. Coperet, N-heterocyclic carbene coordination to surface copper sites in selective semihydrogenation catalysts from solid-state NMR spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, p. 19999-20007 ; N. Kaeffer, H. J. Liu, H. K. Lo, A. Fedorov, C. Coperet, An N-heterocyclic carbene ligand promotes highly selective alkyne semihydrogenation with copper nanoparticles supported on passivated silica, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, p. 5366-71 ; N. Kaeffer, K. Larmier, A. Fedorov, C. Coperet, Origin of ligand-driven selectivity in alkyne semihydrogenation over silica-supported copper nanoparticles, *J. Catal.*, **2018**, 364, p. 437-445.

[5] M.Y. Lee, C. Kahl, N. Kaeffer, W. Leitner, Electrocatalytic semihydrogenation of alkynes with [Ni(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, *JACS Au*, **2022**, 2, p. 573-578.

[6] G. Durin *et al.*, Hydride-free hydrogenation: unraveling the mechanism of electrocatalytic alkyne semihydrogenation by nickel-bipyridine complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, p. 17103-111.

[7] G. Durin, N. Kaeffer, W. Leitner, Electrocatalytic hydrogenation of unsaturated organic compounds with molecular complexes: mechanistic views, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2023**, art. 101371.

[8] C.H. Han *et al.*, Electrocatalytic hydrogenation of alkenes with Pd/carbon nanotubes at an oil-water interface, *Nat. Catal.*, **2022**, 5, p. 1110-19.

[9] N. Kaeffer, W. Leitner, Electrocatalysis with molecular transition-metal complexes for reductive organic synthesis, *JACS Au*, **2022**, 2, p. 1266-89.

#### Nicolas KAEFFER,

Chef de l'équipe « Électrocatalyse organo-métallique », Institut Max Planck pour la Conversion de l'énergie chimique, Mülheim an der Ruhr (Allemagne).

**Nicolas KAEFFER a reçu le prix Jeune chercheur 2022 de l'interdivision SCF Énergie.**



\* [nicolas.kaeffer@cec.mpg.de](mailto:nicolas.kaeffer@cec.mpg.de)



Toute l'actualité de la  
Société Chimique de France

et bien plus...

**societechimiquedefrance.fr**

# Classification Périodique

légende

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

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

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

(Hépa, chimie PCSI)