

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

réaction de transfert 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

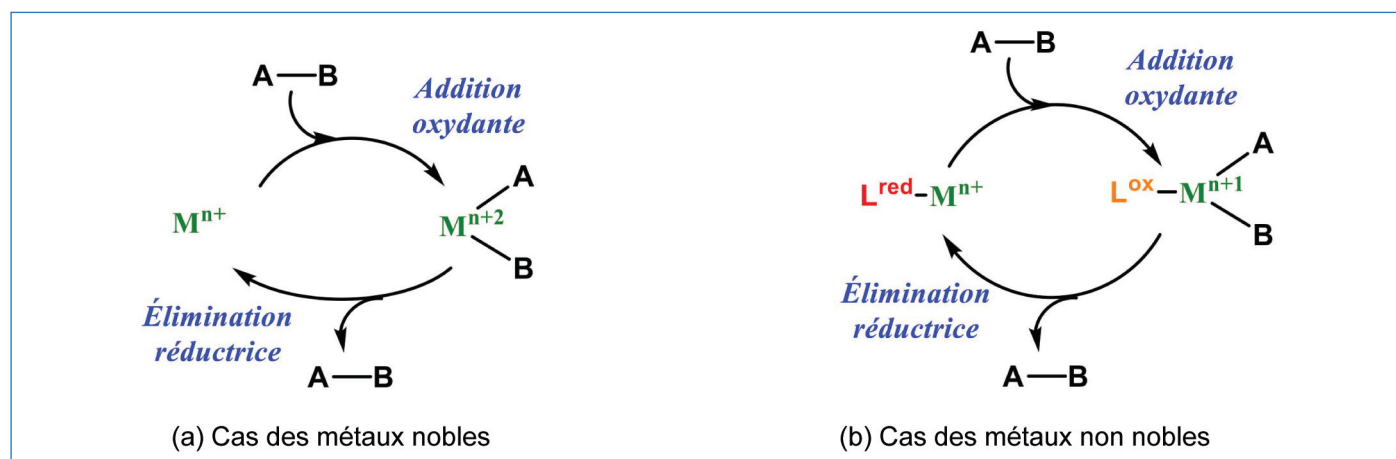


Figure 1 - Exemples de processus biélectroniques impliqués en catalyse organométallique. Deux cas de figure se présentent : soit seul le centre métallique participe à la réaction de transfert d'électrons (a), soit le métal et le ligand y participent conjointement (b).

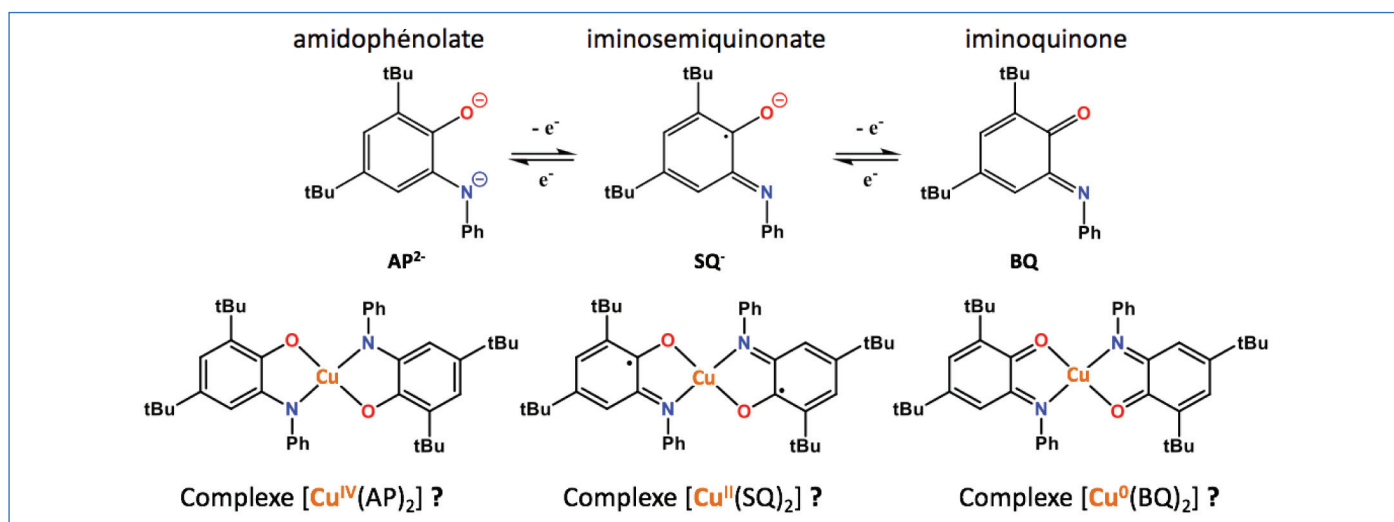


Figure 2 - Équilibres redox des ligands dérivés de l'amidophénolate (haut). Ambiguïté du degré d'oxydation du cuivre dans $[Cu(L)_2]$ en fonction de l'état redox des ligands (bas).

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,

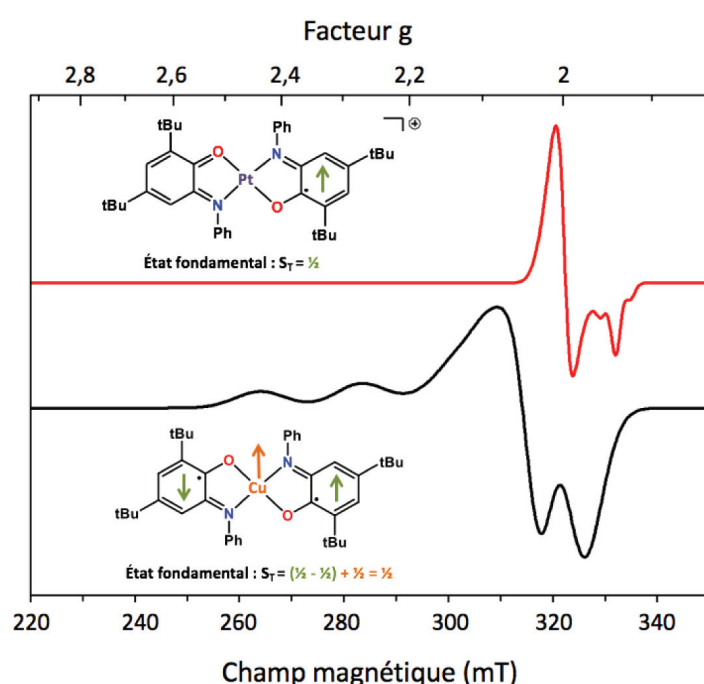


Figure 3 - Structure électronique de complexes porteurs de ligands non innocents. Spectres RPE de $[Pt(SQ)BQ]^+$ présentant une faible anisotropie de g caractéristique d'un spin 1/2 centré sur le ligand (haut) et de $[Cu(SQ)_2]$ avec une forte anisotropie de g caractéristique d'un spin 1/2 centré sur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

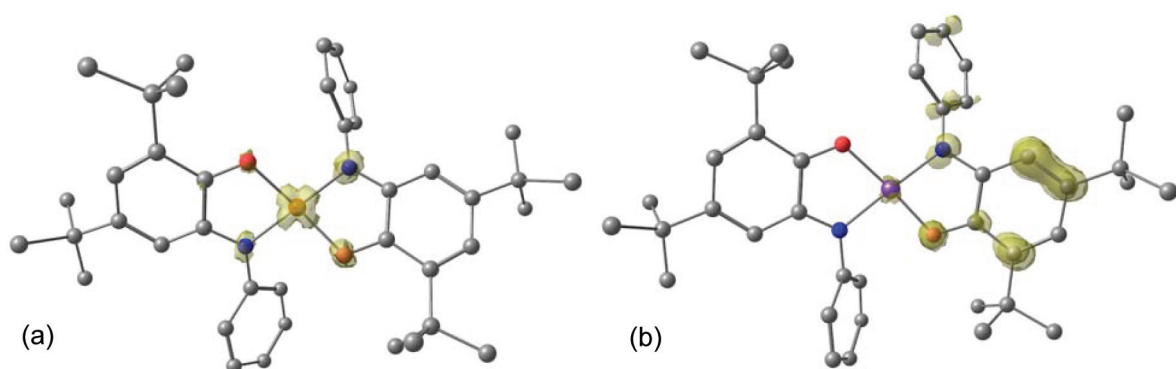


Figure 4 - Distribution spatiale de la densité de spin dans les complexes de cuivre (a) et de platine (b) comportant des ligands non innocents.

La séquence HYSORE

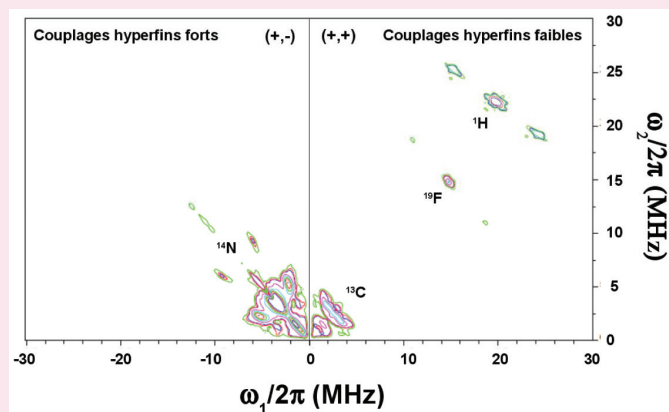
Les méthodes de spectroscopie RPE impulsionnelle permettent notamment de sonder avec précision les constantes de couplage hyperfin [g]. Une expérience de spectroscopie RPE impulsionnelle basée sur la séquence HYSORE (de l'anglais « HYperfine Sub-level CORrelation ») conduit à un spectre en deux dimensions 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 de ^1H (cadrant (+,+)).

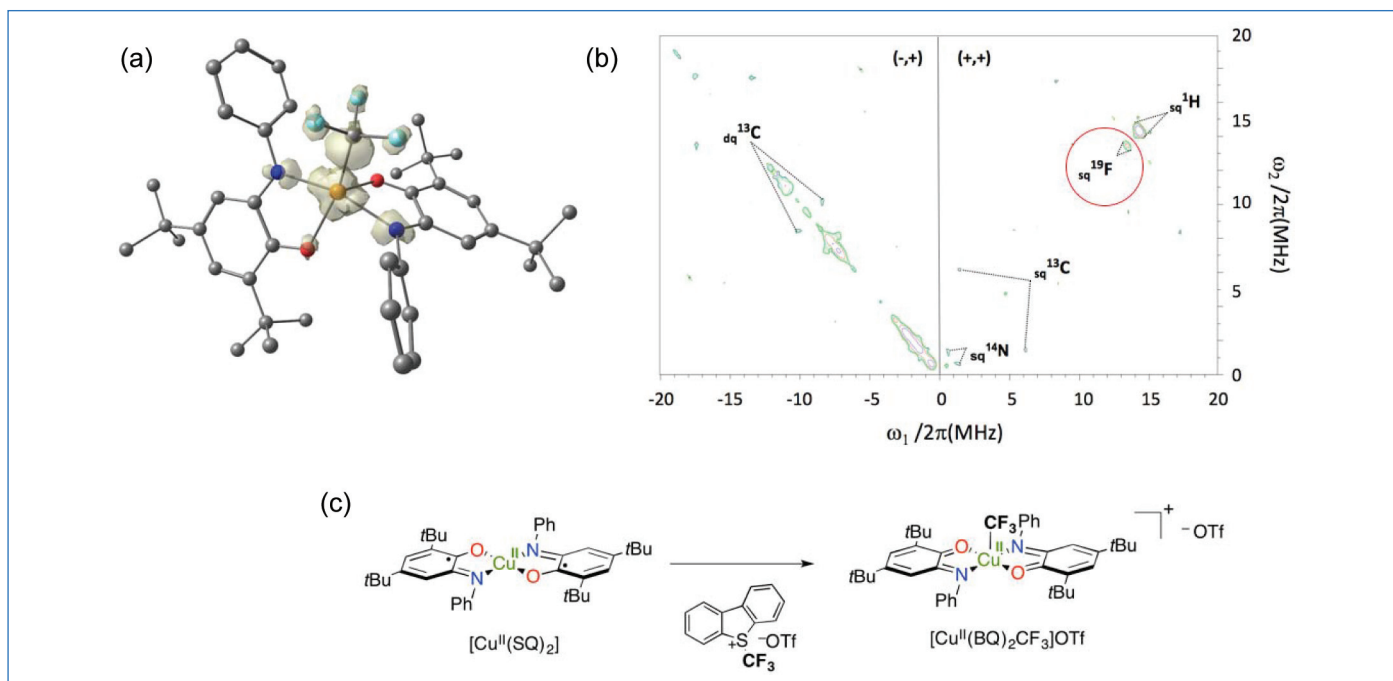


Figure 5 - L'association de calculs théoriques (a) et de mesures de RPE impulsionnelle (b) donne accès aux structures géométrique et électronique du produit de la réaction de $[\text{Cu}(\text{SQ})_2]$ avec une source de « CF_3^+ » (c). Insert (b) : le cercle rouge met en évidence la tache de corrélation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

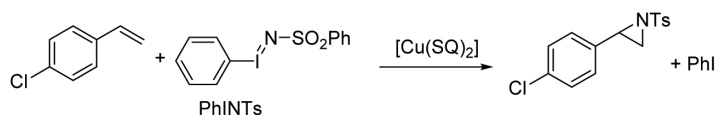


Figure 6 - Équation de la réaction d'aziridination du 4-chloro-styrène par le [N-(tosyl)imino]jodiane (PhINTs) catalysée par $[\text{Cu}(\text{SQ})_2]$.

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).

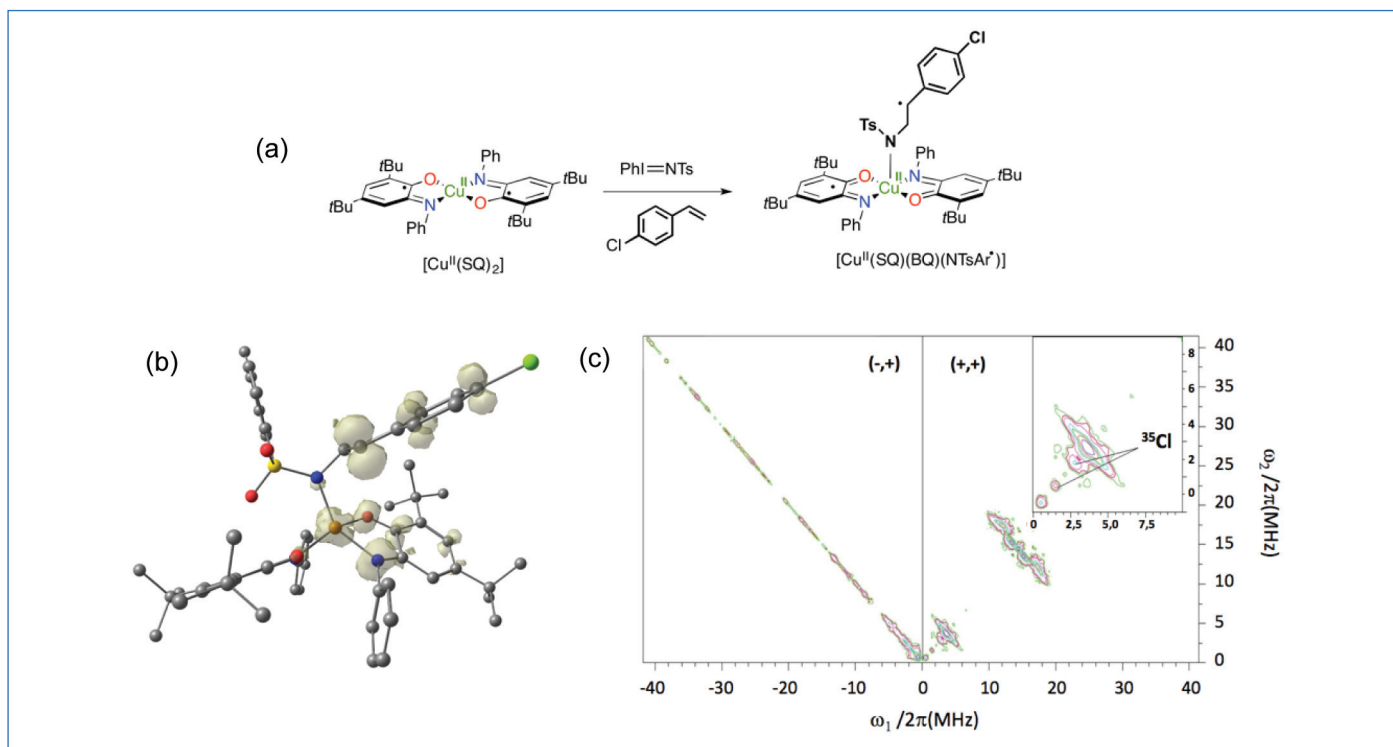


Figure 7 - Les structures géométrique et électronique de l'intermédiaire $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{BQ})(\text{NTsAr}^*)]$ formé lors de la réaction d'aziridation (a) ont pu être identifiées grâce à l'association de calculs théoriques (b) et de mesures de RPE impulsivelle (c). Insert (c) : 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., Salanouve 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