

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 (CO_2 , 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 (CO_2 , 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,

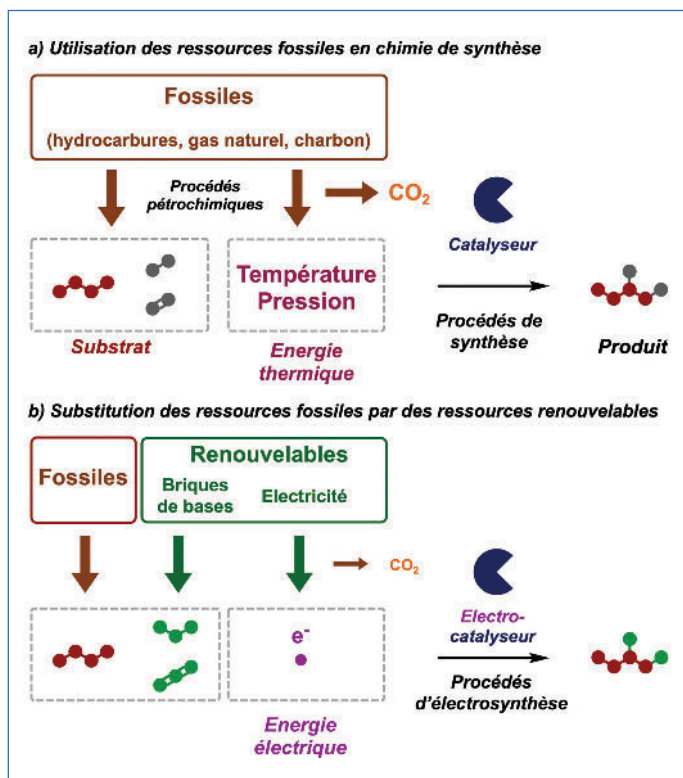


Figure 1 - Vers une transition des ressources fossiles a) vers les ressources renouvelables, b) en chimie de synthèse.

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.

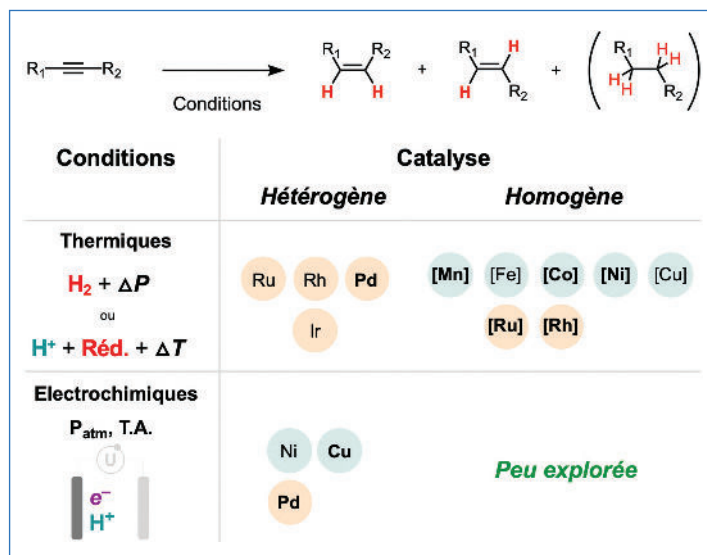


Figure 2 - Semi-hydrogénation des alcynes : principaux catalyseurs métalliques en conditions thermiques et électrochimiques. Réd. : réducteur chimique.

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^e 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 π , est déjà bien établie dans le cadre de l'hydrogénation d'autres

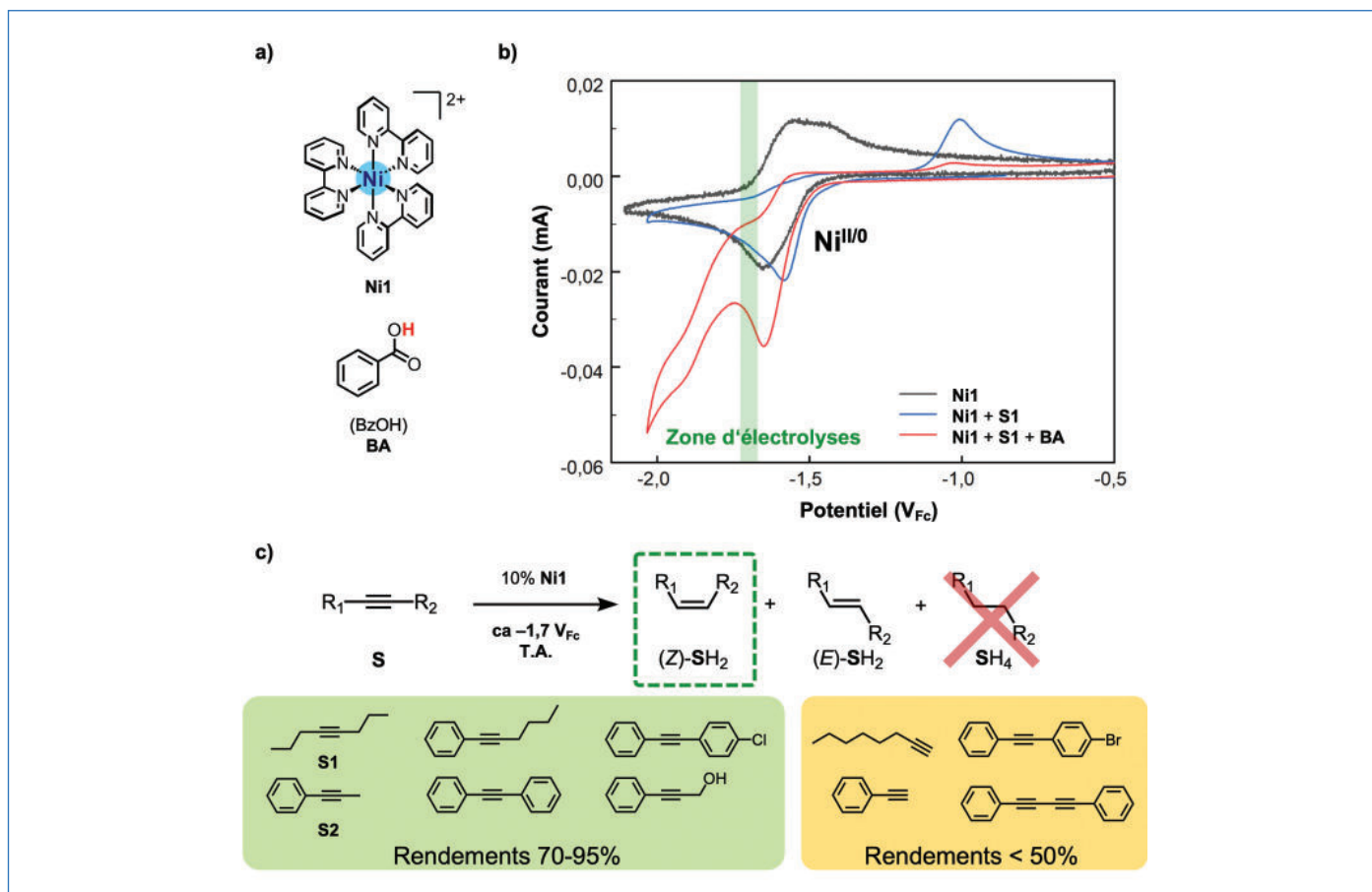


Figure 3 - Électrocatalyse moléculaire de réduction des alcynes : a) système catalytique, b) voltampérométrie cyclique ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; électrode de travail : carbone vitreux) de **NiI** (1 mM) seul, en présence de **S1** (100 mM) et en présence de **S1** et **BA** (50 mM). c) Résultats 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 CO_2 vers CO ou 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 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_{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 = **S1H₂**) 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

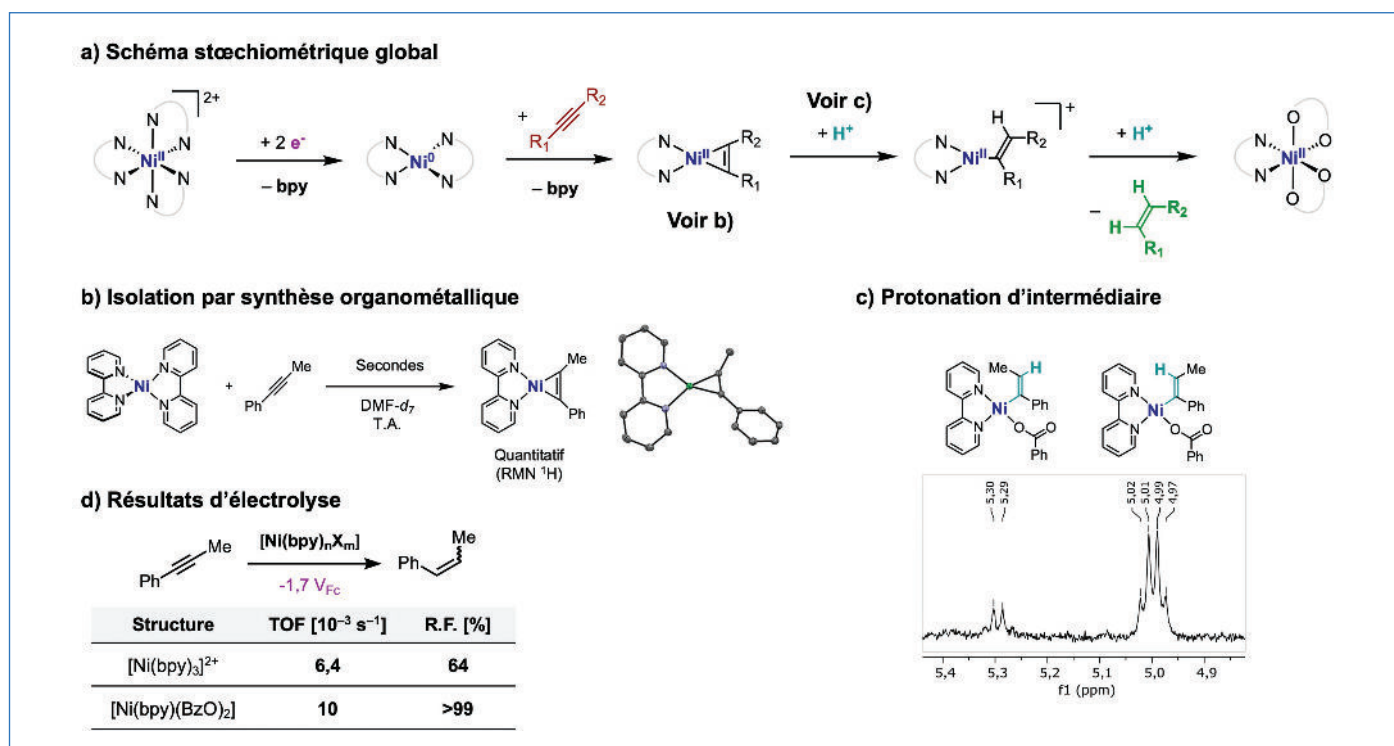


Figure 4 - a) Schéma global du mécanisme en conditions stœchiométriques. b) Isolation de l'intermédiaire nickelacyclopropène par synthèse organométallique et structure moléculaire associée obtenue par diffraction des rayons X. c) Protonation de cet intermédiaire par un équivalent d'acide benzoïque (RMN ^1H ; 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°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 ^2H (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

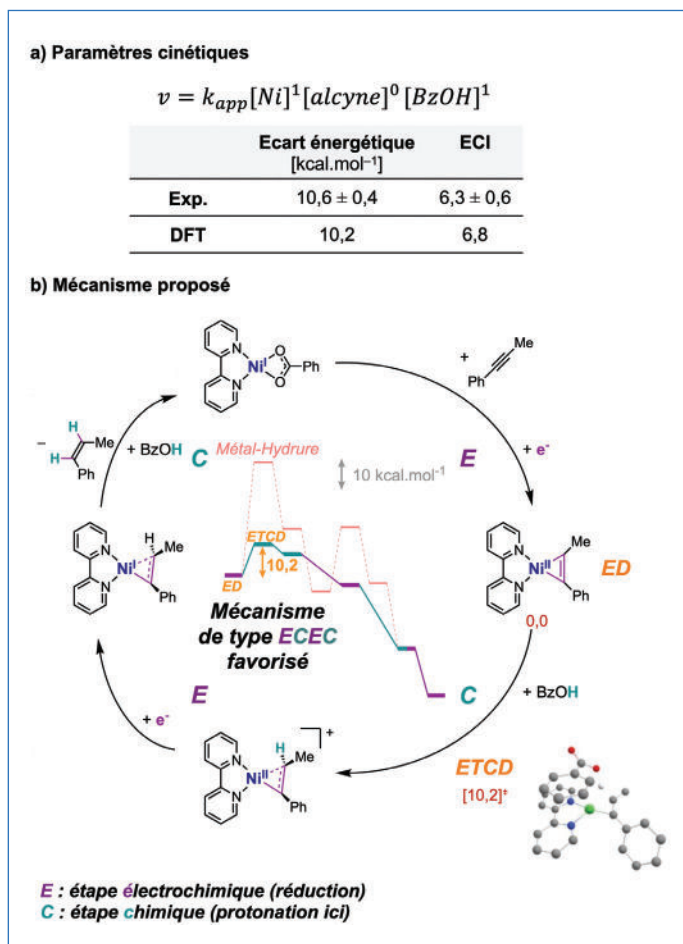


Figure 5 - a) Paramètres cinétiques expérimentaux et calculés ; b) cycle électrocatalytique calculé de type ECEC et diagramme énergétique correspondant simplifié. Énergie ΔG en kcal.mol⁻¹ ; niveau de théorie PBE-D3/6-311+G(d,p) avec modèle de solvatation implicite CPCM (DMF) et potentiel appliqué $E_{app} = -1,7 V_{Fc}$. 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 $[Ni(bpy)_{3-n}(BzO)_n]^{q+}$ ($n = 0, 2$) 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

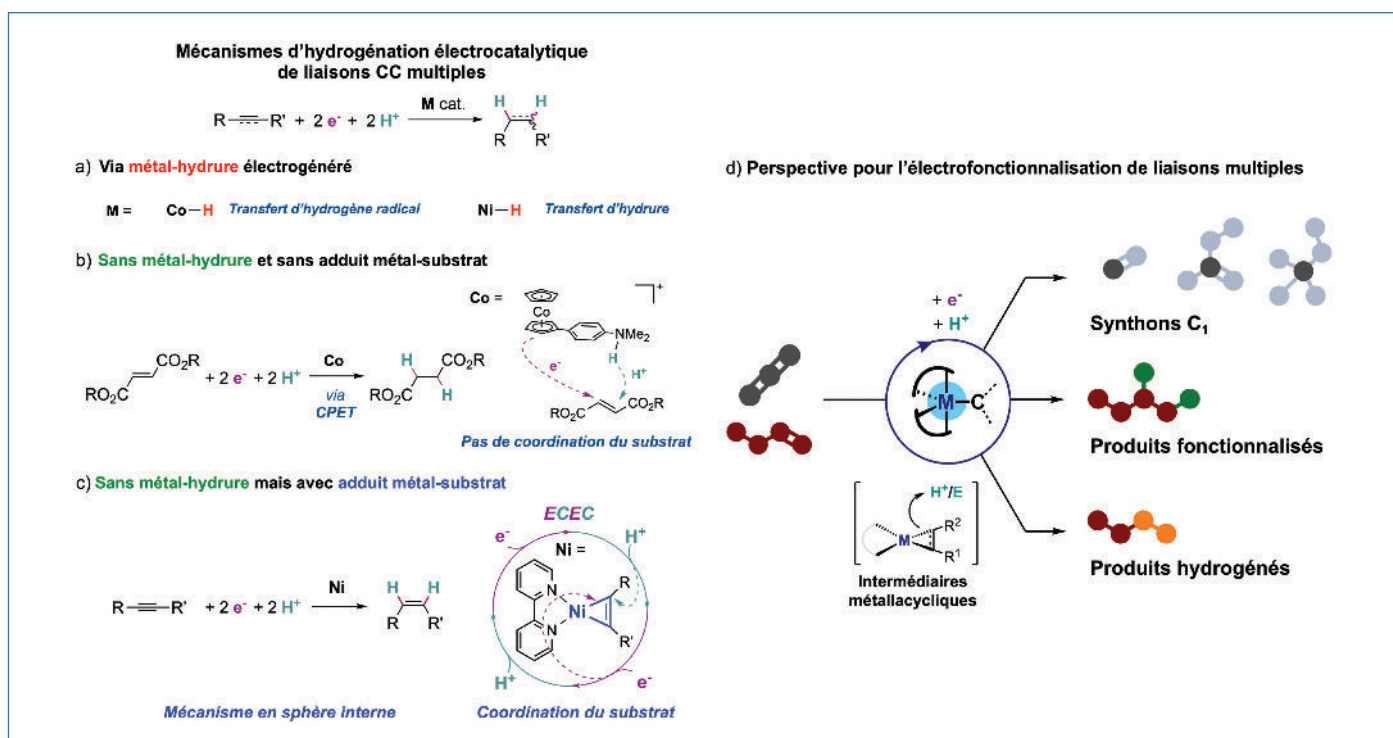


Figure 6 - Électrocatalyse moléculaire d'hydrogénation de liaisons CC multiples : a) par des intermédiaires métal-hydrure, b) via un médiateur CPET. c) Mécanisme sans hydrure mais avec rétention de coordination du substrat présenté ici. d) Perspective pour l'électrofonctionnalisation de molécules organiques insaturées, notamment avec le CO₂ 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_2 , O_2), 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 (consulté le 11/12/2023).

[2] 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_2 -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_2 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 $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$, *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



Toute l'actualité de la
Société Chimique de France

et bien plus...

societechimiquedefrance.fr