

Catalyse moléculaire par transfert d'électron : quelques enjeux fondamentaux

Résumé La catalyse moléculaire par transfert d'électron a connu ces dernières années de nombreux développements, notamment via l'intense activité de recherche concernant l'activation électrochimique de petites molécules. Des enjeux fondamentaux restent toutefois à explorer aussi bien dans le cadre de la catalyse électrochimique que de la catalyse par transfert d'électron photo-assistée. Quelques-uns de ces enjeux sont décrits dans cet article comme l'étude des processus de dégradation des catalyseurs moléculaires, l'activation de CO₂ au-delà de deux électrons, la découverte de nouveaux photosensibilisateurs pour initier la catalyse par transfert d'électron photo-assistée ou encore le développement de la catalyse moléculaire par transfert d'électron pour la synthèse de composés organiques.

Mots-clés Catalyse, électrochimie, photochimie, transfert d'électron, activation de liaisons.

Abstract **Molecular catalysis by electron transfer: some fundamental issues**

Molecular catalysis by electron transfer has undergone many developments in recent years, in particular through an intense research activity regarding the electrochemical activation of small molecules. However, fundamental issues remain to be explored both in the context of electrochemical molecular catalysis and photo-assisted electron transfer catalysis. Some of these issues are described in this article such as the study of the degradation processes of molecular catalysts, the discovery of new photosensitizers to initiate catalysis by photo-assisted electron transfer or the development of molecular catalysis by electron transfer for the synthesis of organic compounds.

Keywords Catalysis, electrochemistry, photochemistry, electron transfer, bond activation.

L'activation de molécules par transfert d'électron est un processus omniprésent dans la nature (photosynthèse, respiration, etc.) et dans de nombreuses transformations chimiques (électrolyse de l'eau...). Si ce transfert se fait par sphère externe, c'est-à-dire sans interaction spécifique entre le donneur et l'accepteur d'électron (l'un ou l'autre peuvent être une molécule, dans son état fondamental ou à l'état excité, ou bien un matériau polarisé ou photo-excité), les principes gouvernant la dynamique du procédé sont désormais bien établis (théorie du transfert d'électron) [1]. Cependant, le plus souvent, l'activation par transfert d'électron s'accompagne de transformations moléculaires (ruptures et/ou formations de liaisons) et s'effectue par sphère interne impliquant donc une interaction forte entre le donneur et l'accepteur d'électron (l'un des deux étant la molécule à activer). Ces processus par sphère interne sont à la base de la catalyse moléculaire par transfert d'électron, aussi appelée « catalyse chimique » par opposition à la « catalyse redox » qui désigne les processus n'impliquant que des transferts d'électrons par sphère externe. La figure 1 illustre le principe général de la catalyse moléculaire par transfert d'électron dans le cas d'une activation réductrice (la transposition à une activation oxydante est immédiate). Le processus est en général initié par un ou plusieurs transferts d'électron de type sphère externe entre un donneur d'électron (électrode polarisée, donneur sacrificiel, état excité d'un photoréducteur...) et le catalyseur, lequel, sous sa forme réduite dite forme active, va servir de réducteur chimique de la molécule à transformer. Suite à cette activation, le catalyseur est régénéré sous sa forme oxydée, fermant ainsi le cycle catalytique [2].

La catalyse moléculaire par transfert d'électron de type « catalyse chimique » a connu ces dernières années de nombreux développements, notamment dans le cadre de l'intense activité de recherche concernant l'activation électrochimique de petites molécules. Des avancées conceptuelles

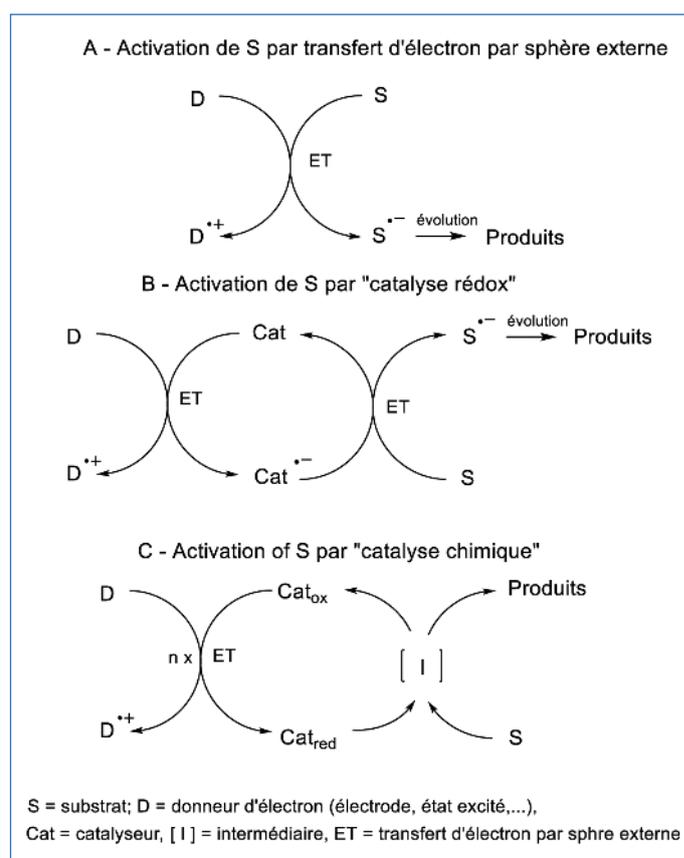


Figure 1 - Principe de la catalyse moléculaire par transfert d'électron (cas d'une réduction).

ont été proposées ayant servi à l'élaboration de catalyseurs plus efficaces, par exemple pour la réduction électrochimique du CO₂ en CO [3]. De nouvelles familles de catalyseurs ont été étudiées pour la production d'hydrogène par exemple [4]. Néanmoins, des enjeux fondamentaux restent à explorer dans

ce domaine ; ils seront décrits dans la première partie de cet article.

Une alternative à l'approche électrochimique de la catalyse moléculaire par transfert d'électron consiste à générer la forme active du catalyseur par une voie impliquant des transferts d'électron photo-induits. Une partie de l'énergie nécessaire à activer la molécule cible est alors d'origine lumineuse, constituant ainsi des processus photo-assistés. Dans ce domaine également, en dépit des nombreuses avancées effectuées ces dernières années, des verrous restent à lever pour conduire à des procédés efficaces et durables. Quelques-uns d'entre eux seront discutés dans la seconde partie de l'article.

Enfin, au-delà de la transformation (activation par oxydation ou réduction) des petites molécules, la catalyse moléculaire par transfert d'électron peut être exploitée en électrosynthèse, avec pour but, par exemple, l'électrification de processus de catalyse organométallique homogène. Nous évoquerons quelques avancées récentes dans ce domaine en troisième et dernière partie de cet article.

Activation électrochimique de petites molécules

Outre son intérêt pour l'étude fondamentale de la réactivité chimique, l'activation électrochimique de petites molécules est liée aux enjeux énergétiques actuels, avec comme objectif central la possibilité de stocker un flux d'énergie (électricité d'origine renouvelable) dans des liaisons chimiques. Il peut s'agir de la production de H₂ par électrolyse ou bien de la réduction de CO₂ pour former des molécules d'intérêt (CO, HCOOH, CH₃OH, CH₄, voire C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CH₃CH₂OH),

ou encore la réduction de O₂, réaction importante dans les piles à combustibles. Il n'est donc pas surprenant qu'une première période d'activité intense dans ce domaine ait eu lieu dans les années 1980 après les deux chocs pétroliers, tandis qu'une seconde période s'est ouverte vers le milieu des années 2000 [5]. Ces travaux ont permis de montrer que des complexes de métaux de transition pouvaient catalyser ces réactions de façon sélective. La spécificité des catalyseurs moléculaires (par opposition à des électrocatalyseurs tels que des métaux) est la possibilité donnée aux chimistes de modifier leur structure et leurs propriétés électroniques de sorte à moduler l'activité catalytique, voire la sélectivité. Parallèlement, ils offrent l'avantage de permettre des études mécanistiques détaillées via les outils de l'électrochimie moléculaire, possiblement couplés à la spectroscopie. En retour, la connaissance des mécanismes mis en jeu permet de proposer des modifications rationnelles de la structure du catalyseur ainsi que des conditions expérimentales de la catalyse.

À cet égard, l'utilisation des porphyrines de fer comme catalyseurs moléculaires de la réduction du CO₂ constitue un exemple remarquable (figure 2). L'activité catalytique de la tétraphénylporphyrine de fer (FeTPP) pour la réduction électrochimique de CO₂ en CO a été mise en évidence dans les années 1980 [6]. Puis il a été démontré que l'efficacité catalytique était fortement augmentée en présence d'un acide, soit de Lewis, soit de Brønsted en s'appuyant sur le principe d'un mécanisme de type « push-pull » [7]. Ensuite, les concepts de transfert concerté électron-proton et de transfert concerté électron-coupeure de liaison ont été utiles pour montrer que l'étape de coupure de la liaison C-O était l'étape déterminante

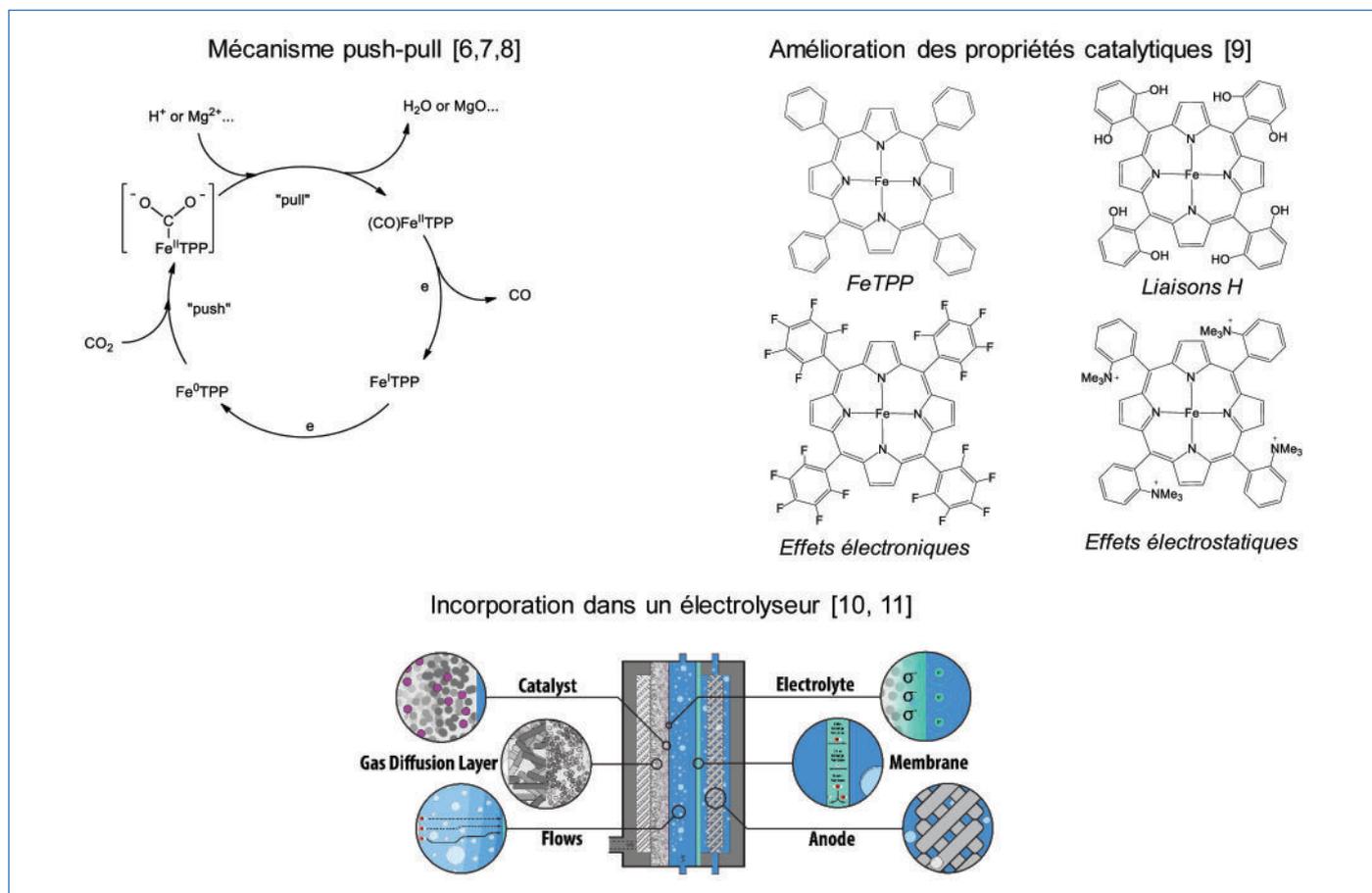
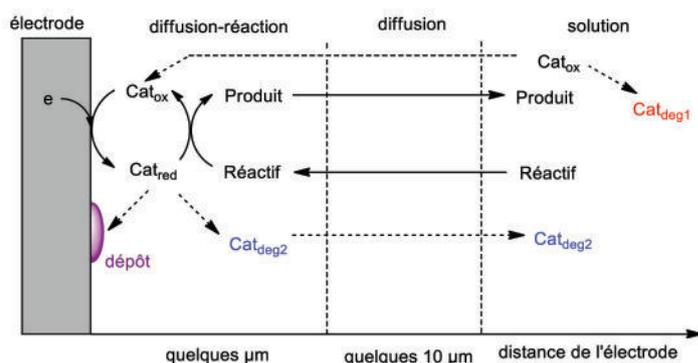


Figure 2 - Tétraphénylporphyrines de fer comme catalyseurs moléculaires pour la réduction électrochimique de CO₂ en CO.

Processus de dégradation d'un catalyseur moléculaire



Dépôt de nanoparticules de cobalt lors de la réduction d'un complexe en milieu acide [12a]

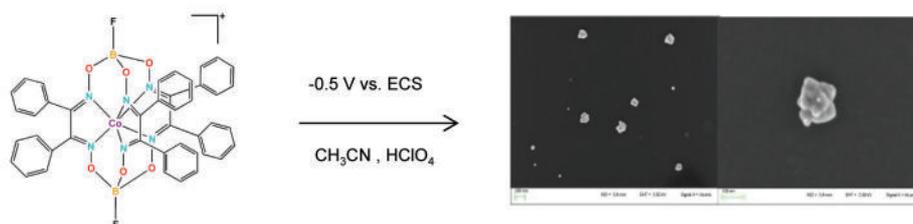


Figure 3 - Processus de dégradation d'un catalyseur moléculaire homogène. Exemple des clathrochélates de cobalt conduisant à des nanoparticules de cobalt pour la production d'hydrogène [12a].

à partir d'un adduit entre Fe(0)TPP et CO₂ [8]. Fort de ces connaissances il a alors été proposé puis démontré que des liaisons hydrogène internes, voire des effets électrostatiques et des effets électroniques induits par des substituants portés par le catalyseur, permettaient de réduire la surtension (potentiel nécessaire pour générer l'espèce active) tout en maintenant une bonne activité catalytique [9]. Enfin, le catalyseur peut être hétérogénéisé via son immobilisation sur l'électrode [10], ouvrant une voie originale à l'utilisation des catalyseurs dans des conditions pertinentes du point de vue de la valorisation du CO₂ à l'échelle industrielle [11].

Si cet exemple montre comment plusieurs décennies de travaux ont permis de faire des avancées considérables dans le domaine de la catalyse moléculaire de l'activation des petites molécules, des questions fondamentales importantes restent à étudier. Il est souvent considéré que le point faible des catalyseurs moléculaires est leur manque de stabilité. Les exemples sont en effet nombreux pour diverses réactions de réduction montrant une dégradation du catalyseur en condition d'électrolyse, qu'il s'agisse de complexes de cobalt, nickel, fer, cuivre, molybdène, etc. [12]. Dans le meilleur des cas, la dégradation conduit à un dépôt sur l'électrode ayant lui-même des propriétés électrocatalytiques intéressantes. Toutefois, la génération du nouveau catalyseur ainsi produit n'est pas contrôlée. Il apparaît donc crucial d'évaluer les processus responsables de la dégradation des catalyseurs moléculaires. L'analyse des solutions post-électrolyse et de la surface de l'électrode peut permettre de suggérer des hypothèses quant aux voies de dégradation. Un suivi *in situ* et *in operando* de l'électrolyse par une technique spectroscopique peut également être réalisé. Toutefois, la plupart des techniques ne permet pas de sonder spécifiquement la

couche de diffusion-réaction à proximité de la surface de l'électrode (dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques μm), mais seulement la solution « réservoir » dans laquelle se trouve l'état stationnaire du catalyseur, lequel peut se dégrader (Cat_{deg1} sur la figure 3), ou bien dans laquelle vont progressivement s'accumuler les produits de dégradation du catalyseur provenant d'intermédiaires dans la couche de diffusion-réaction (Cat_{deg2} sur la figure 3) [13]. Il convient néanmoins de noter que les processus de dégradation des catalyseurs métalliques hétérogènes sont également un frein significatif au développement de technologies pour l'activation de petites molécules à l'échelle industrielle (comme par exemple dans l'émergence des électrolyseurs à CO₂). D'autre part, l'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires sur ou dans des matrices/supports hôtes ouvre des perspectives intéressantes pour allonger très significativement la durée de vie des systèmes catalytiques.

Pour une réaction électrochimique cible considérée, les avancées en catalyse moléculaire consistent le plus souvent à proposer de nouveaux catalyseurs opérant à des surtensions faibles tout en maintenant une activité catalytique importante. Idéalement, il s'agit de se rapprocher d'une situation permettant une catalyse bidirectionnelle (c'est-à-dire que le même catalyseur catalyse la réaction dans les deux sens) et réversible (la catalyse dans les deux sens se fait à proximité de l'équilibre thermodynamique) (figure 4). À ce jour, il n'existe que de très rares exemples de tels catalyseurs et essentiellement pour les réactions de production/oxydation de dihydrogène [14]. Outre le fait que la découverte de nouveaux catalyseurs réversibles peut constituer un enjeu important, la compréhension des éléments permettant la bidirectionnalité d'une part et la réversibilité d'autre part semble cruciale. Des

Mécanisme d'oxydation et de production d'hydrogène catalysée par le complexe $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Cy}}\text{N}_2^{\text{Arg}})_2]^{6+}$ [16]

Catalyse moléculaire bidirectionnelle
... de réversible à irréversible [15]

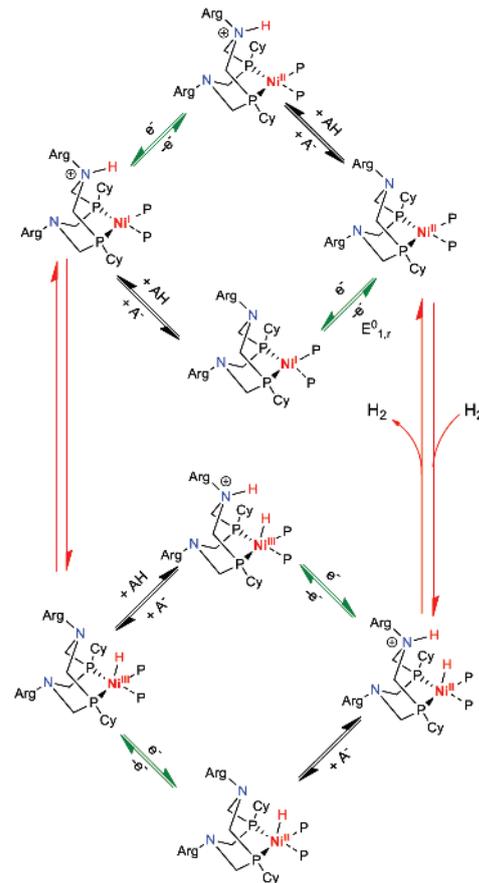
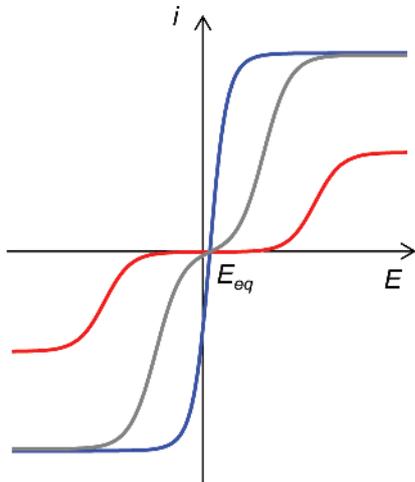


Figure 4 - Catalyse moléculaire bidirectionnelle. Allure des voltammogrammes en condition de cinétique pure et excès de substrat pour des systèmes réversibles ou irréversibles [15]. Mécanisme d'oxydation et de production de H_2 catalysée par le complexe $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Cy}}\text{N}_2^{\text{Arg}})_2]^{6+}$: rôle des relais de proton [16].

avancées récentes sont à noter dans ce domaine avec notamment une contribution d'analyse cinétique formelle des systèmes biélectroniques bidirectionnels/réversibles constituant une base pour l'étude de systèmes expérimentaux [15]. Par ailleurs, une étude détaillée d'un catalyseur de nickel catalysant réversiblement la production/oxydation du dihydrogène a mis en évidence le rôle crucial de relais de protons dans ces processus [16] (figure 4). Ces travaux montrent la voie pour la mise au point de nouveaux catalyseurs bidirectionnels/réversibles pour cette même réaction, voire pour d'autres réactions plus complexes telles que la réduction/oxydation de CO_2 /formiate.

Les réactions d'activation de petites molécules par transfert d'électron catalysées par des catalyseurs moléculaires ont essentiellement concerné des processus biélectroniques (H^+/H_2 [17], CO_2/CO , $\text{CO}_2/\text{HCOO}^-$ [18], $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ [19]), à l'exception notable de la réduction de O_2 en H_2O impliquant quatre électrons. Catalyser des processus à plus de deux électrons, notamment la réduction du CO_2 (en méthanol, méthane etc.) [20] ou la réduction de N_2 en NH_3 [21] avec des catalyseurs moléculaires sélectifs est un enjeu d'ampleur. Pour y parvenir, une première option consiste à découvrir de nouvelles familles de catalyseurs en s'inspirant par exemple des sites actifs d'enzymes réalisant ces transformations : c'est l'approche bioinspirée. Une alternative est de s'inspirer des sites actifs de solides ayant des propriétés électrocatalytiques vis-à-vis des réactions visées. Un préalable à cette approche

est la caractérisation de ces sites actifs, désormais accessible grâce au développement des techniques de spectroscopie de surface *in situ* [22].

Une autre stratégie consiste à réaliser un processus en cascade au cours duquel un premier catalyseur moléculaire réalise une première réduction dont le produit est ensuite réduit par un autre catalyseur, ou bien le même pourvu que les caractéristiques spatio-temporelles de la réaction le permettent. La maîtrise de ces caractéristiques constitue alors un enjeu fondamental pour l'optimisation du rendement du processus global. Cette stratégie est à l'œuvre pour la réduction de CO_2 au-delà de deux électrons catalysée par une phtalocyanine de cobalt immobilisée sur des nanotubes de carbone pour la production de méthanol [23] (figure 5).

Un autre exemple concerne la réduction du CO_2 à huit électrons et huit protons en méthane à l'aide d'une tétraphénylène porphyrine de fer, capable dans un premier temps de réduire CO_2 en CO , puis CO en méthane en présence d'électrons très réducteurs et d'une source de proton adéquate [24]. Dans ce cas-là, le donneur d'électron est l'état excité réduit d'une molécule (complexe d'iridium ou molécule organique de type phénoxazine) ; toutefois le mécanisme exact de ce procédé de réduction multi-électronique de CO n'est pas élucidé.

D'autres cas de figure peuvent être rencontrés pour lesquels l'activation de la molécule cible conduit dans un premier temps à une forme stable du catalyseur ne permettant pas de fermer

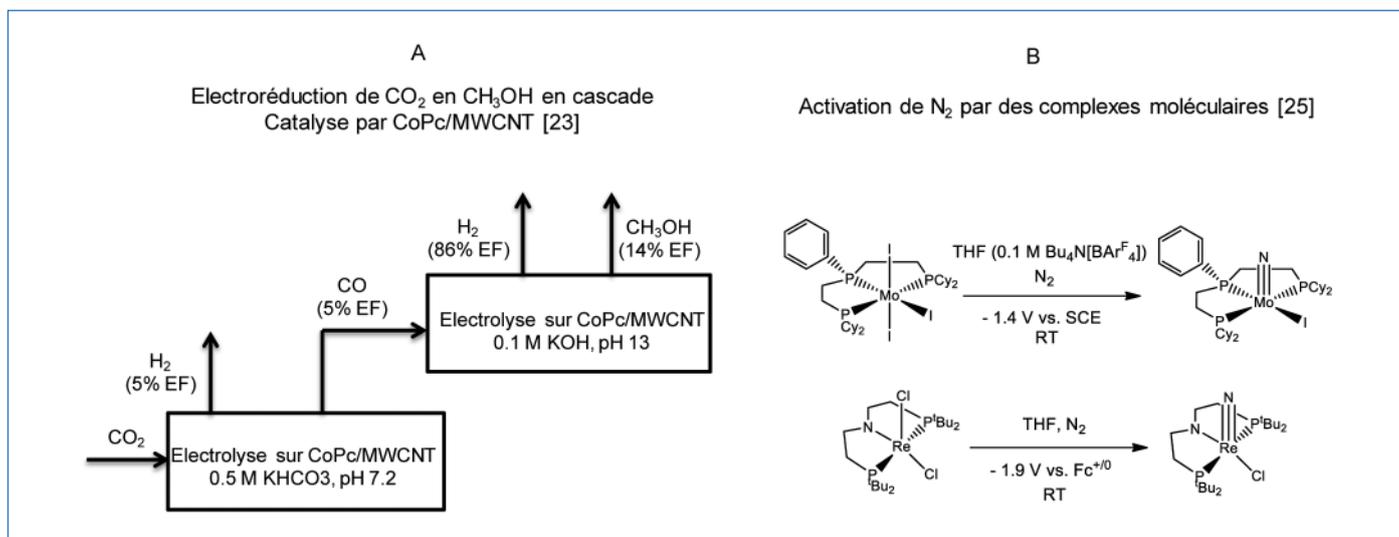


Figure 5 - A) Processus en cascade pour la réduction de CO₂ au-delà de deux électrons [23]. B) Activation de N₂ par des catalyseurs moléculaires : formation d'un nitrure stable [26].

le cycle catalytique en régénérant le catalyseur. Il est alors nécessaire de transférer des électrons supplémentaires, plus énergétiques, pour activer cette forme stable et libérer le produit de la réaction [25]. L'activation de N₂ via des complexes de rhénium ou de molybdène suit un tel schéma pour lequel il y a formation d'un nitrure stable [26] (figure 5). L'activation de ce nitrure avec des électrons et des protons est alors requise pour libérer NH₃ et obtenir un processus catalytique.

L'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires est un passage obligé en vue de leur utilisation dans des électrolyseurs fonctionnant à grande échelle. Cette hétérogénéisation peut apparaître de prime abord un problème d'ingénierie. Toutefois, elle soulève de nombreuses questions dès lors qu'il apparaît bien souvent que l'efficacité, la durabilité, comme mentionné plus haut, voire la sélectivité du catalyseur se trouvent modifiées lors de l'hétérogénéisation du catalyseur. Outre les aspects physico-chimiques spécifiques à la catalyse moléculaire supportée (diffusion du substrat/cosubstrat/produit dans le film catalytique, transport des électrons...), la compréhension du rôle de l'interaction entre le support et le catalyseur dans l'activité de ce dernier est un problème délicat à étudier. Par ailleurs, la possibilité de confiner le catalyseur, mais également les réactifs et des produits intermédiaires dans des environnements nanométriques, pourrait être une voie pour développer de nouvelles chimies avec des catalyseurs moléculaires, comme par exemple la création de liaisons carbone-carbone lors de la réduction de CO₂, ou encore l'activation simultanée de plusieurs substrats, par exemple CO₂ et N₂. Le développement de techniques spectroscopiques de caractérisation *in situ in operando* devrait permettre des avancées dans ce domaine [22].

Catalyse moléculaire par transfert d'électron photo-assisté

Le principe de la catalyse moléculaire par transfert d'électron repose sur la génération de la forme active du catalyseur via un transfert d'électron de type sphère externe (figure 1). L'approche photo-assistée consiste à utiliser l'énergie lumineuse pour déclencher ce transfert d'électron. Dans le cadre de la catalyse d'une réaction de réduction, plusieurs schémas peuvent être envisagés parmi lesquels la catalyse photosensibilisée occupe une place importante. Elle consiste

à générer l'état excité d'un photosensibilisateur, lequel, soit transfère directement un électron au catalyseur (« quenching oxydant »), soit est réduit par un donneur sacrificiel pour générer la forme réduite du photosensibilisateur (« quenching réducteur ») qui, à son tour, transfère un électron au catalyseur (figure 6). Il apparaît alors clairement que, par comparaison avec l'approche électrochimique, deux éléments nouveaux sont à considérer avec attention : le photosensibilisateur (PS) et le donneur sacrificiel (SD). Notons que ce dernier est présent en électrochimie mais opère dans le compartiment anodique. Le processus suivi, « quenching oxydant ou réducteur », dépend des caractéristiques thermodynamiques des éléments en présence (PS, SD et catalyseur), mais aussi de considérations cinétiques (constantes de vitesse et concentrations). La détermination du chemin effectivement suivi peut donc être obtenue via des mesures de quenching de fluorescence de l'état excité du photosensibilisateur. L'efficacité d'un système catalytique photo-assisté est généralement rapportée via des paramètres expérimentaux tels que le nombre de turn-over (TON) indiquant nombre de moles de produit formé par mole de catalyseur ou de photosensibilisateur (selon les conditions expérimentales), la fréquence de turn-over initiale (TOF₀) et le rendement quantique [27]. L'obtention d'un TON fini en condition d'excès de substrat (ce qui est souvent le cas, notamment pour l'activation de petites molécules) et d'excès de donneur sacrificiel, indique que la réaction s'est arrêtée et il est alors nécessaire d'identifier le ou les ingrédients source(s) de la limitation de la réaction : dégradation du catalyseur, dégradation du photosensibilisateur, formation d'un sous-produit issu du donneur sacrificiel inhibant la réaction, etc. Cette identification est particulièrement importante si des comparaisons doivent être faites entre systèmes ou bien en vue d'améliorer les performances d'un système donné. Dans cette optique, il a été récemment proposé une description cinétique des processus de catalyse moléculaire par transfert d'électron photo-assistés permettant de relier les performances (TON, TOF₀) aux paramètres cinétiques du système (figure 6). Le modèle cinétique a permis de montrer que les meilleures performances obtenues pour la production d'hydrogène catalysée par un complexe de cobalt en présence d'un photosensibilisateur organique par rapport au complexe classique Ru(bpy)₃²⁺ étaient dues à une instabilité plus grande de l'état réduit de ce dernier [28].

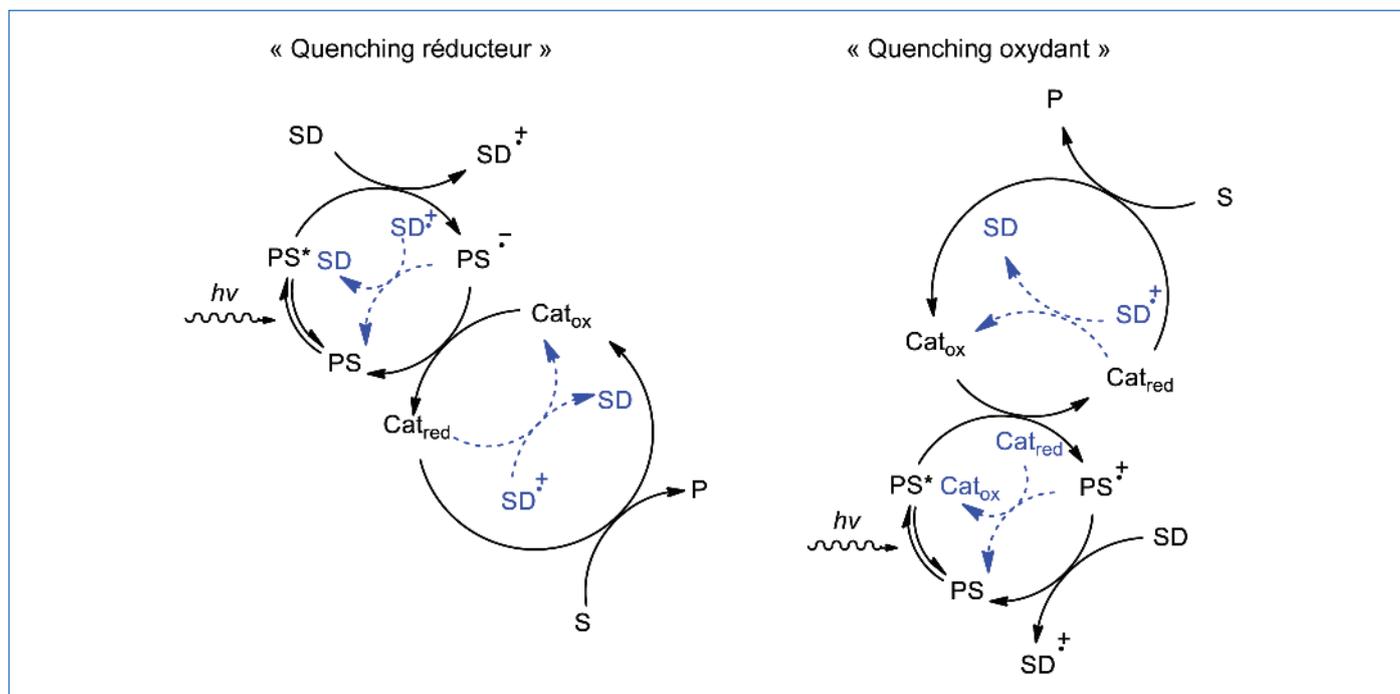


Figure 6 - Catalyse moléculaire d'une réaction de réduction par transfert d'électron photo-assistée : « quenching » réducteur et oxydant. PS : photosensibilisateur ; SD : donneur sacrificiel ; Cat : catalyseur ; S : substrat ; P : produit. En bleu : transferts d'électrons retours.

La spécificité de l'approche photo-assistée est en effet la présence d'un photosensibilisateur. Bien souvent, il s'agit de complexes de métaux de transition rares (ruthénium, iridium). Le développement de nouveaux photosensibilisateurs est donc un enjeu important, qu'il s'agisse de photosensibilisateurs organiques [29] ou bien des complexes de métaux de transition non abondants [30].

Un exemple récent élégant est la réduction sélective de CO_2 en CO dans l'eau à pH neutre avec un complexe de cobalt et un sensibilisateur organique cationique [31]. La présence du donneur d'électron sacrificiel dans le milieu réactionnel est également source de limitations. Si le donneur d'électron sacrificiel a un rôle a priori innocent dans la mesure où il donne un électron par sphère externe (soit à l'état excité du photosensibilisateur, soit à l'état oxydé du catalyseur), sa forme oxydée ($\text{SD}^{\bullet+}$) est bien souvent instable et conduit à des espèces secondaires. Cette instabilité est bienvenue dans la mesure où elle peut rendre inopérante les transferts d'électrons retours qui diminuent l'efficacité du processus. Toutefois, les espèces secondaires peuvent également intervenir dans le processus global [32]. À cet égard, il est remarquable de constater que l'efficacité catalytique de la réduction photo-assistée de CO_2 est en général nettement plus importante lorsque le 1,3-diméthyl-2-phényl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) est utilisé comme donneur sacrificiel [33]. Ce dernier présente la particularité, une fois oxydé et déprotoné de former le radical BI^{\bullet} , lequel est un bon réducteur pouvant éventuellement réduire directement le substrat en lieu et place du catalyseur [34].

Il est donc important d'analyser et de comprendre le rôle joué par le donneur sacrificiel puisque l'objectif final est de remplacer ce dernier par une électrode pour élaborer des dispositifs photo-électrochimiques [35]. De ce point de vue, le développement de photocathodes moléculaires, obtenues par l'association d'un catalyseur moléculaire avec un matériau semi-conducteur pouvant efficacement absorber la lumière et transférer des électrons au catalyseur, est une approche qui

pourrait aboutir à des améliorations significatives des rendements quantiques des réactions catalytiques photo-assistées, qui restent modestes avec les systèmes entièrement moléculaires.

Le développement de ce type d'électrodes nécessite de résoudre des aspects fondamentaux redoutables liés à la synchronisation spatiale et temporelle des différents sous-éléments fonctionnels de la photo-électrode (absorption des photons et création de paires électron-trou, transport puis transfert de charge vers les sites catalytiques, réaction catalytique) et nécessite une approche pluridisciplinaire intégrant physique des semi-conducteurs et des nanomatériaux, spectroscopie et catalyse électrochimique. Les avancées mécanistiques concernant ce dernier aspect, qui pourraient être obtenues par l'étude de films nanométriques conducteurs dans lesquels des catalyseurs moléculaires sont dispersés, seront sans doute cruciales.

Catalyse moléculaire par transfert d'électron pour l'électrosynthèse

L'électrosynthèse de composés organiques a connu ces dernières années un regain d'intérêt [36]. L'oxydation ou la réduction directe de composés organiques à la surface d'une électrode pose cependant de nombreux problèmes parmi lesquels la sélectivité, puisque l'unique moyen de la contrôler est alors le choix du potentiel appliqué ou alors l'utilisation de matériaux d'électrodes ayant des propriétés électrocatalytiques le plus souvent difficilement prévisibles et contrôlables. La catalyse moléculaire par transfert d'électron est alors une alternative intéressante pour la synthèse de composés organiques. Cette approche a été largement développée par E. Steckhan dans les années 1980 [37]. Depuis, de nombreux systèmes ont été développés et étudiés [38]. Les enjeux dans ce domaine concernent bien souvent l'optimisation des conditions opératoires pour améliorer la sélectivité ou l'efficacité des réactions. Comme pour l'activation des petites

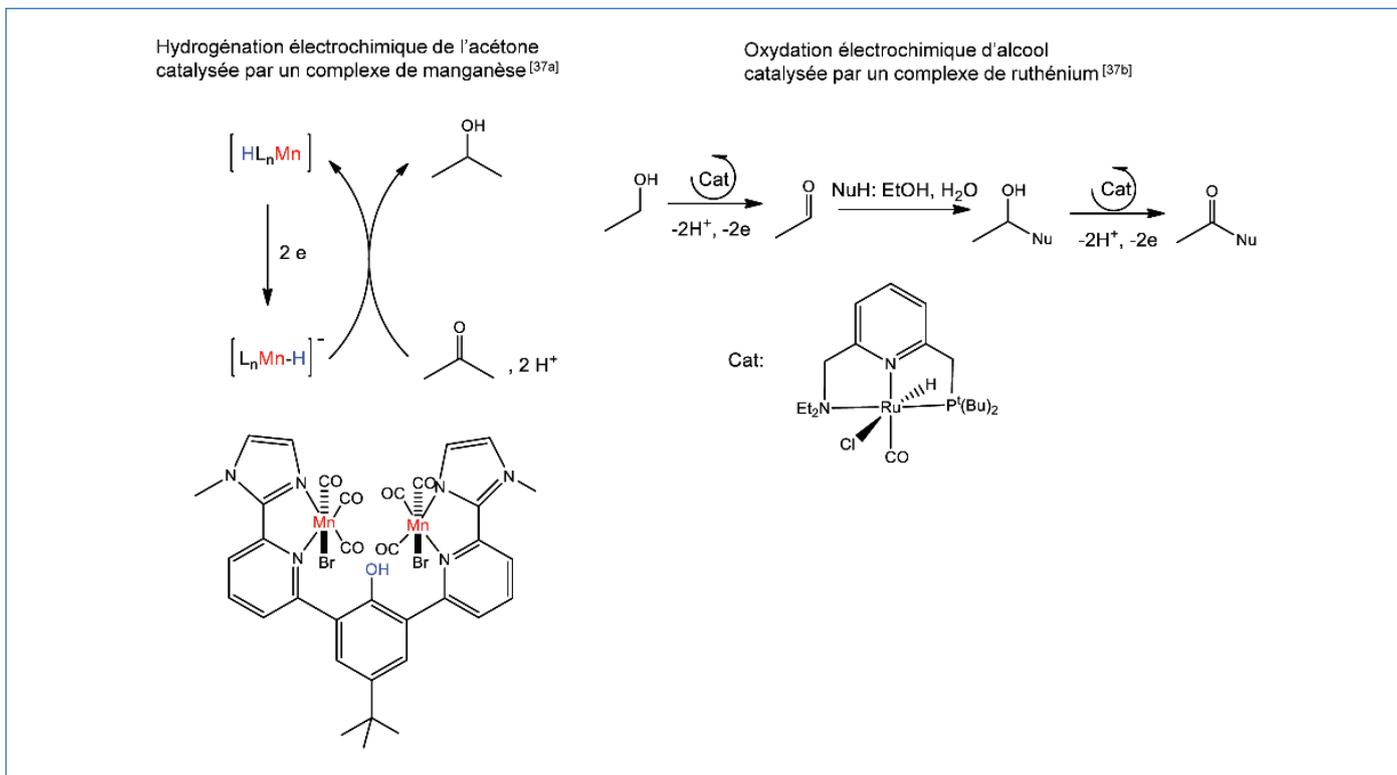


Figure 7 - Réduction et oxydation d'alcools catalysées par des complexes moléculaires [40].

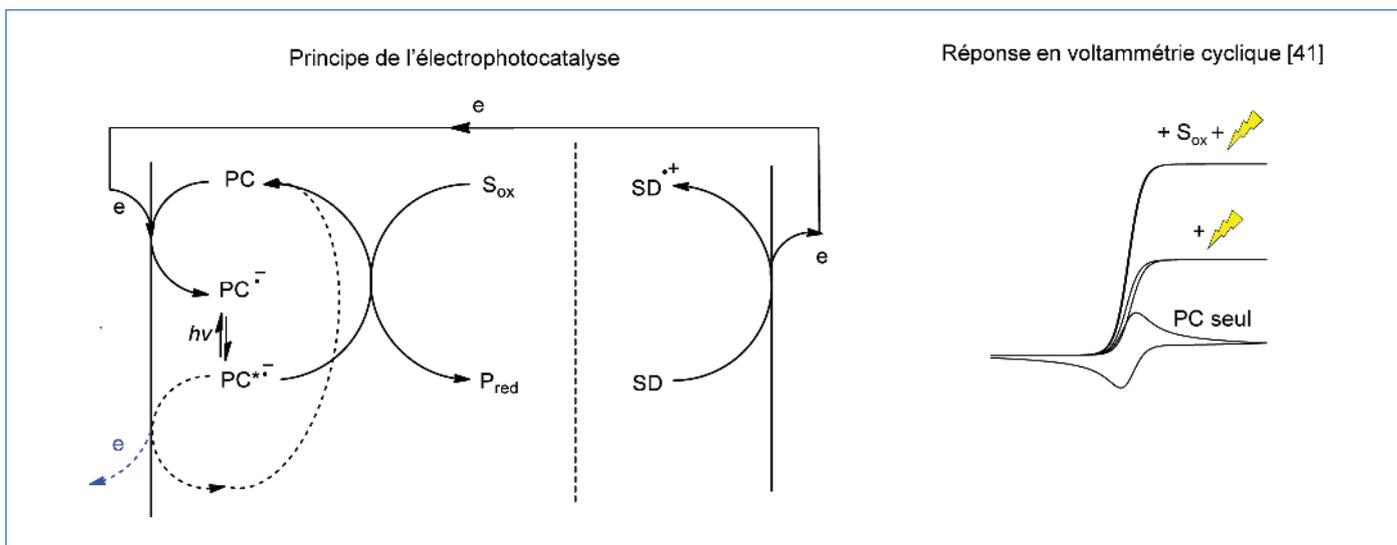


Figure 8 - Principe de l'électrophotocatalyse et réponses en voltammétrie cyclique du photocatalyseur (PC) seul, puis sous irradiation, et enfin sous irradiation en présence de substrat.

molécules, ceci peut passer par la compréhension des mécanismes réactionnels. Les outils analytiques de la voltammétrie cyclique sont disponibles et peuvent être adaptés à des cas spécifiques tels que l'utilisation de catalyseurs de types PCET (« proton-coupled electron transfer ») [39]. Outre l'optimisation de réactions d'électrosynthèse, un défi important consiste à transposer des réactions redox homogènes catalysées par des catalyseurs moléculaires en systèmes électrosynthétiques. Il peut s'agir par exemple de réactions d'hydrogénation pour lesquelles la source d'hydrogène sera deux électrons et deux protons, ou à l'inverse de réactions de déhydrogénation [40] (figure 7).

Une autre approche prometteuse dans ce domaine est le couplage de l'activation photochimique et de la catalyse redox (e-PC : « electrophotocatalysis »). Le principe consiste

à former électrochimiquement via un transfert d'électron par sphère externe un radical (radical anion si on part d'une espèce neutre ou radical neutre si on part d'une espèce chargée positivement), et de générer ensuite un état excité de ce radical qui est alors potentiellement un réducteur très puissant capable d'activer des liaisons inertes telles que des liaisons C-H (figure 8). Ce principe a été exploré dans les années 1970 et 1980 [41] mais connaît depuis quelques années un regain d'intérêt [42]. Les aspects mécanistiques des processus e-PC sont encore largement inconnus et la nature même du réducteur peut être questionnée dans certains cas, notamment si le temps de vie de l'état excité est très court [43]. La voltammétrie cyclique peut potentiellement être un outil pour l'étude des mécanismes e-PC [44] (figure 8).

Vers un avenir prometteur répondant aux enjeux actuels

La catalyse moléculaire électrochimique, qu'elle soit déclenchée en conditions homogènes ou à la surface d'un matériau hôte, qu'elle ait lieu avec un apport d'énergie d'une électrode ou grâce au rayonnement lumineux visible du spectre solaire, a connu récemment des développements nombreux et variés, dans des domaines comme l'activation de petites molécules pour l'énergie, en premier lieu CO₂ et N₂, l'électro- et la photosynthèse organique. Ces développements sont actuellement l'objet de nouvelles et intenses recherches qui conditionnent les applications à venir et l'engineering d'électrocatalyseurs ou photoélectrocatalyseurs. Ils sont rendus possibles grâce à un corpus théorique robuste, des analyses mécanistiques patientes et systématiques, et par l'étude de systèmes expérimentaux judicieusement choisis. Nul doute que l'électrochimie moléculaire reste promise à un avenir particulièrement dynamique, notamment pour le stockage des énergies renouvelables, en premier lieu solaire, dans les liaisons chimiques, un enjeu majeur de notre époque.

Les enjeux présentés ici font partie des axes de recherche développés dans nos équipes de recherche respectives : équipe EMPRe (Electrochimie Moléculaire et Photochimie Redox) du Département de Chimie Moléculaire de l'Université Grenoble Alpes (CC) et équipe REACTE (Reactivity and Catalysis under Electron Transfer) du Laboratoire d'Electrochimie moléculaire de l'Université Paris Cité (MR). Les membres passés et présents de ces équipes sont chaleureusement remerciés pour leurs contributions. Cet article est également l'occasion de rendre hommage à Jean-Michel Savéant (1933-2020), pionnier et figure internationale majeure pendant plus de cinquante ans des études de la réactivité chimique sous transfert d'électron et de proton.

[1] R.A. Marcus, On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I., *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, p. 966-978; R.A. Marcus, On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, p. 679-701; N.S. Hush, Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy-charge relationships, *J. Chem. Phys.*, **1958**, *28*, p. 962-972.

[2] J.-M. Savéant, C. Costentin, Elements of molecular and biomolecular electrochemistry, 2nd ed., Chap. 5, Wiley, **2019**.

[3] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, Turnover numbers, turnover frequencies and overpotential in molecular catalysis of electrochemical reactions. Cyclic voltammetry and preparative-scale electrolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 11235-242.

[4] D.L. DuBois, Development of molecular electrocatalysts for energy storage, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, p. 3935-60.

[5] J.M. Savéant, Molecular catalysis of electrochemical reactions. Mechanistic aspects, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p. 2348-78.

[6] M. Hammouche, D. Lexa, J.-M. Savéant, M. Momenteau, Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron("0") porphyrins, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *249*, p. 347-351.

[7] M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau, J.-M. Savéant, Chemical catalysis of electrochemical reactions. Homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron ("0") porphyrins. Role of the addition of magnesium cations, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 8455-66; I. Bhugun, D. Lexa, J.-M. Savéant, Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron(0) porphyrins: synergistic effect of weak Brønsted acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 1769-76.

[8] C. Costentin, S. Drouet, G. Passard, M. Robert, J.-M. Savéant, Proton-coupled electron transfer cleavage of heavy-tom bonds in electrocatalytic processes. Cleavage of a C-O bond in catalyzed electrochemical reduction of CO₂, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 9023-31.

[9] C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.-M. Savéant, A local proton source enhances CO₂ electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst, *Science*, **2012**, *338*, p. 90-94; I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Dissection of electronic substituent effects in multielectron-multistep molecular catalysis. Electrochemical CO₂-to-CO conversion catalyzed by iron porphyrins, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, p. 28951-60; I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Through-space charge interaction substituent effects in molecular

catalysis leading to the design of the most efficient catalyst of CO₂-to-CO electrochemical conversion, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 16639-44.

[10] A. Tatin, C. Comminges, B. Kokoh, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Efficient electrolyzer for CO₂ splitting in neutral water using earth abundant materials, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, *113*, p. 5526-29; A. Maurin, M. Robert, Noncovalent immobilization of a molecular iron-based electrocatalyst on carbon electrodes for selective, efficient CO₂-to-CO conversion in water, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 2492-95.

[11] K. Torbensen, C. Han, B. Boudry, N. von Wolff, C. Bertail, W. Braun, M. Robert, Iron porphyrin allows fast and selective electrocatalytic conversion of CO₂ to CO in a flow cell, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, p. 3034-38.

[12] a) E. Anxolabéhère-Mallart, C. Costentin, M. Fournier, S. Nowak, M. Robert, J.-M. Savéant, Boron-capped tris(glyoximate) cobalt clathrochelate complex as a precursor for electrodeposition of nanoparticles catalyzing H₂ evolution in water, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 6104-07; b) S. Cherdo, S. El Ghachtouli, M. Sircoglu, F. Brisset, M. Orio, A. Aukaloo, A nickel dimethyl glyoximate complex to form nickel based nanoparticles for electrocatalytic H₂ production, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, p. 13514-16; c) C. Cometto, L. Chen, D. Mendoza, B. Lassalle-Kaiser, T.-C. Lau, M. Robert, An iron quaterpyridine complex as precursor for the electrocatalytic reduction of CO₂ to methane, *ChemSusChem*, **2019**, *12*, p. 4500-05; d) E. Boutin, A. Salamé, M. Robert, Confined molecular catalysts provide an alternative interpretation to the electrochemically reversible demetallation of copper complexes, *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, p. 4190; e) J. De Tovar, M. Koepf, J. Pécaut, V. Artero, Fate of an SCS-pincer Mo complex beyond the electrodriven CO₂ reduction reaction, *Mol. Cat.*, **2023**, *540*, p. 113026.

[13] C. Costentin, G. Passard, J.-M. Savéant, Benchmarking of homogeneous electrocatalysts. Overpotential, turnover frequency, limiting turnover numbers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, p. 5461-67.

[14] S.E. Smith, J.Y. Yang, D.L. DuBois, R.M. Bullock, Reversible electrocatalytic production and oxidation of hydrogen at low overpotentials by a functional hydrogenase mimic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 3152-55.

[15] V. Fourmond, E.S. Wiedner, W.J. Shaw, C. Léger, Understanding and design of bidirectional and reversible catalysts of multielectron, multistep reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, p. 11269-85; C. Costentin, Molecular catalysis of electrochemical reactions. Overpotential and turnover frequency. Unidirectional and bidirectional systems, *ACS Catalysis*, **2021**, *11*, p. 5678-87.

[16] B. Reuillard, C. Costentin, V. Artero, Deciphering reversible homogeneous catalysis of the electrochemical H₂ evolution and oxidation: role of proton relays and local concentration effects, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, e202302779.

[17] J.R. McKone, S.C. Marinescu, B.S. Brunschwig, J.R. Winkler, H.B. Gray, Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, p. 865-878.

[18] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 2423-36.

[19] M.L. Pegis, C.F. Wise, D.J. Martin, J.M. Mayer, Oxygen reduction by homogeneous molecular catalysts and electrocatalysts, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, p. 2340-91.

[20] E. Boutin, M. Robert, Molecular electrochemical reduction of CO₂ beyond two electrons, *Trends in Chemistry*, **2021**, *3*, p. 359-372.

[21] L. Merakeb, M. Robert, Advances in molecular electrochemical activation of dinitrogen, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2021**, *29*, p. 100834.

[22] J. Timoshenko, B.R. Cuenya, In situ/operando electrocatalyst characterization by X-ray absorption spectroscopy, *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, p. 982-961.

[23] E. Boutin, M. Robert *et al.*, Aqueous electrochemical reduction of carbon dioxide and carbon monoxide into methanol with cobalt phthalocyanine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 16172-76; E. Boutin, A. Salamé, L. Merakeb, T. Chatterjee, M. Robert, On the existence and role of formaldehyde during aqueous electrochemical reduction of carbon monoxide to methanol by cobalt phthalocyanine, *Chem. Eur. J.*, **2022**, *28*, p. e202200697; X. Ren, M. Robert *et al.*, In-situ spectroscopic probe of the intrinsic structure feature of single-atom center in electrochemical CO/CO₂ reduction to methanol, *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 3401; J. Su, C. Musgrave, M. Robert *et al.*, Improving molecular catalyst activity using strain inducing carbon nanotube supports, *Nat. Catal.*, **2023**, <https://doi.org/10.1038/s41929-023-01005-3>.

[24] H. Rao, L. Schmidt, J. Bonin, M. Robert, Visible-light-driven methane formation from CO₂ with an iron complex, *Nature*, **2017**, *548*, p. 74-77; H. Rao, C.-H. Lim, J. Bonin, G.M. Miyake, M. Robert, Visible-light-driven conversion of CO₂ to CH₄ with an organic sensitizer and an iron porphyrin catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 17830-834.

[25] R. Deeba, S. Chardon-Noblat, C. Costentin, Importance of ligand exchange in the modulation of molecular catalysis. Mechanism of the electrochemical reduction of nitrous oxide with rhenium bipyridyl carbonyl complexes, *ACS. Catal.*, **2023**, *13*, p. 8262-72.

[26] L. Merakeb, S. Bennaamane, J. De Freitas, E. Clot, N. Mézailles, M. Robert, Molecular electrochemical reductive splitting of dinitrogen with a molybdenum complex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, p. e202209899; B.M. Lindley *et al.*, Mechanism of chemical and electrochemical N₂ splitting by a rhenium pincer complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 7922-35.

[27] M. Bonchio, M. Robert *et al.*, Best practices for experiments and reporting in photocatalytic CO₂ reduction, *Nat. Catal.*, **2023**, <https://doi.org/10.1038/s41929-023-00992-7>.

[28] C. Costentin, F. Camara, J. Fortage, M.-N. Collomb, Photoinduced catalysis of redox reactions. Turnover numbers, turnover frequency, and limiting processes: kinetic analysis and application to light-driven hydrogen production, *ACS Catal.*, **2022**, *12*, p. 6246-54.

[29] R. Gueret *et al.*, Challenging the [Ru(bpy)₃]²⁺ photosensitizer with a triazatriangulenium robust organic dye for visible-light-driven hydrogen production in water, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, p. 3792-3802; M. Kientz, M. Robert *et al.*, Phenoxazine-sensitized CO₂-to-CO reduction with an iron porphyrin catalyst: a redox properties-catalytic performance study, *ChemPhotoChem*, **2022**, *6*, p. e202200009.

[30] J.-H. Shon, T.S. Teets, Molecular photosensitizers in energy research and catalysis: design principles and recent developments, *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, p. 558-566.

[31] P.-Y. Ho, M. Robert *et al.*, Light-driven reduction of CO₂ to CO in water with a molecular cobalt catalyst and an organic sensitizer, *ACS Catalysis*, **2023**, *13*, p. 5979-85.

[32] J. Schneider, D. Bahnermann, Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, p. 3479-83.

[33] Voir par exemple la table 3 dans : E. Boutin, M. Robert *et al.*, Molecular catalysis of CO₂ reduction: recent advances and perspectives in electrochemical and light-driven processes with selected Fe, Ni and Co aza macrocyclic and polypyridine complexes, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, p. 5772-5809; Y. Tamaki, K. Koike, T. Morimoto, O. Ishitani, Substantial Improvement in the efficiency and durability of a photocatalyst for carbon dioxide reduction using a benzoimidazole derivative as an electron donor, *J. Catal.*, **2013**, *304*, p. 22.

[34] Y. Pellegrin, F. Odobel, Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production, *C.R. Chim.*, **2017**, *20*, p. 283-295.

[35] P.B. Pati, M. Robert *et al.*, Photocathode functionalized with a molecular cobalt catalyst for selective carbon dioxide reduction in water, *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, p. 3499.

[36] M. Yan, Y. Kawamata, P.S. Baran, Synthetic organic electrochemical methods since 2000: on the verge of a renaissance, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, p. 13230-319.

[37] E. Steckhan, Indirect electroorganic syntheses – A modern chapter of organic electrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, *28*, p. 683-701.

[38] R. Francke, D. Little, Redox catalysis in organic electrosynthesis: basic principles and recent developments, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 2492-2521.

[39] C. Costentin, Proton-coupled electron transfer catalyst: homogeneous catalysis. Application to the catalysis of electrochemical alcohol oxidation in water, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, p. 6716-25; C. Costentin, Proton-coupled electron transfer catalyst: heterogeneous catalysis. Application to an oxygen evolution catalyst, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, p. 7958-67.

[40] I. Fokin, I. Siewert, Chemoselective electrochemical hydrogenation of ketones and aldehydes with a well-defined base-metal catalyst, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, p. 14137-43; D. Tocqueville, M. Robert *et al.*, Electrification of a Milstein-type catalyst for alcohol reformation, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, p. 13220-224.

[41] J.-C. Moutet, G. Reverdy, Photochemistry of cation radicals in solution: photoinduced electron-transfer reactions between alcohols and the *N,N,N',N'*-tetraphenyl-p-phenylenediamine cation radical, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, p. 654-655; H. Lund, H.S. Carlsson, Photochemistry of radical ions, *Acta Chem. Scand. B*, **1978**, *32*, p. 505-509.

[42] H. Huang, K.H. Steiniger, T.H. Lambert, Electrophotocatalysis: combining light and electricity to catalyze reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, p. 12567-583; C.P. Chernowsky, A.F. Chmiel, Z.K. Wickens, Electrochemical activation of diverse conventional photoredox catalysts induces potent photoreductant activity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 21418-425; S. Wu, J. Kaur, T.A. Karl, X. Tian, J.P. Barham, Synthetic molecular photoelectrochemistry: new frontiers in synthetic applications, mechanistic insights and scalability, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2022**, *61*, p. e202107811; I.A. MacKenzie *et al.*, Discovery and characterization of an acridine radical photoreductant, *Nature*, **2020**, *580*, p. 76-81.

[43] A.J. Rieth, M.I. Gonzalez, B. Kudisch, M. Nava, D.G. Nocera, How radical are "radical" photocatalysts? A closed-shell Meisenheimer complex is identified as a super-reducing photoreagent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, p. 14352-359.

[44] C. Costentin, J. Fortage, M.-N. Collomb, Electrophotocatalysis: cyclic voltammetry as an analytical tool, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, *11*, p. 6097-6104.

Cyrille COSTENTIN¹, professeur, et **Marc ROBERT^{2,3}**, professeur.

Cyrille COSTENTIN et Marc ROBERT ont reçu le prix Chercheur confirmé 2022 de la division SCF Chimie physique (DCP).

¹Université Grenoble Alpes, Département de Chimie Moléculaire (DCM), CNRS (UMR 5250), Grenoble.

²Université Paris Cité, Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (LEM), CNRS (UMR 7591), Paris.

³Institut Universitaire de France (IUF), Paris.

* cyrille.costentin@univ-grenoble-alpes.fr ; robert@u-paris.fr



C. Costentin



M. Robert

45
Sc
21

Culture
iencesChimie



ENS



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE, DE
L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE



Mis à disposition
**CAPES et
AGRÉGATION**
aux épreuves orales

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**
Contenu validé par des
CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas
AGENDA, ACTUALITÉS
événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>