

Activation de petites molécules par catalyse redox photo-assistée au fer

Quelques exemples pour la réduction du CO₂, de N₂ et la création de liaisons C-C

Résumé L'activation de petites molécules inertes telles que le diazote (N₂) et le dioxyde de carbone (CO₂) est un enjeu de recherche majeur pour générer des carburants et des molécules d'intérêt pour l'industrie. Pour ce faire, la chimie moléculaire assistée par la lumière permet une approche rationnelle et contrôlée des processus catalytiques nécessaires à la transformation de ces substrats. Cet article présente un panorama des catalyseurs moléculaires au fer pour l'activation photochimique et photoélectrochimique du CO₂, et donne quelques exemples de réduction de N₂ et de création de liaisons C-C, illustrant ainsi la grande richesse de réactivité qu'il est possible d'explorer avec ce métal pour des applications futures dans l'industrie chimique et le secteur de l'énergie.

Mots-clés Fer, catalyse moléculaire, photochimie, activation de petites molécules, réduction du CO₂, réduction de N₂.

Abstract **Activation of small molecules by iron photo-assisted redox catalysis: some examples for the reduction of CO₂, N₂ and the creation of C-C bonds**

Activation of small, inert molecules such as dinitrogen (N₂) and carbon dioxide (CO₂) is an important contemporary challenge for the production of fuels and commodity chemicals. Light-assisted molecular chemistry offers an ideal pathway towards a rational and controlled approach of the catalytic processes involved in these transformations. This paper presents some recent examples regarding the photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂ and N₂ with Fe molecular catalysts, as well as some recent examples for C-C coupling reactions. It illustrates the rich and burgeoning chemistry that can be explored with this metal for applications in the chemical industry and the energy sector.

Keywords Iron, molecular catalysis, photochemistry, small molecules activation, CO₂ reduction, N₂ reduction.

La réduction de CO₂ : un processus coûteux en énergie

La conversion du dioxyde de carbone (CO₂) en composés valorisables connaît depuis plusieurs années un foisonnement d'initiatives de la part de la communauté scientifique [1-2]. Les produits de réduction comme le monoxyde de carbone (CO), l'acide formique (HCOOH), le formaldéhyde (HCHO), le méthanol (CH₃OH) ou encore le méthane (CH₄) constituent à la fois des composés de base pour l'industrie, mais également des vecteurs permettant de stocker les énergies renouvelables intermittentes sous forme d'énergie chimique, avant de servir de combustibles ou bien d'être utilisés pour des applications industrielles. La réduction de CO₂ en molécules à valeur ajoutée présente en outre le double intérêt de renverser l'idée qu'il soit un déchet à enfouir et d'en faire une source de

carbone valorisable, de façon à limiter ses effets sur le climat si les quantités traitées deviennent très importantes (au-delà des 200 millions de tonnes de CO₂ actuellement transformées par réaction avec l'ammoniac, principalement en urée, pour les fertilisants) [3].

La chimie de réduction du CO₂ a été largement décrite, principalement par des études électrochimiques. Le tableau présente les réactions de réduction du CO₂ en composés C₁ et les potentiels standards apparents associés (E°). Deux points méritent d'être soulignés. Tout d'abord, la réduction mono-électronique du CO₂ se produit à un potentiel très négatif, rendant ce processus particulièrement coûteux en énergie et conduisant de surcroît à une espèce anionique radicalaire instable. En second lieu, lorsque le nombre d'électrons transférés (et de façon concomitante, de protons) augmente, le potentiel apparent devient de moins en moins négatif.

Tableau - Réactions de réduction du CO₂ en produits C₁ impliquant le transfert d'un ou plusieurs électrons et protons et leur potentiel standard apparent [4].

	Réaction de réduction	E° (V vs. SHE, H ₂ O pH 7)
(1)	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_2^{\bullet -}$	-1,90 (E°)
(2)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
(3)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
(4)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
(5)	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
(6)	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24

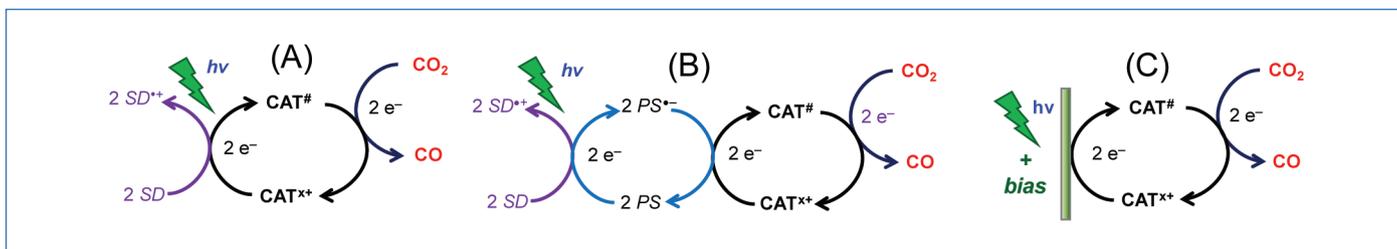


Figure 1 - Schémas des différentes approches de réduction photocatalytique homogène du CO₂ en CO : (A) photochimique, (B) photochimique photosensibilisée, (C) photoélectrochimique. SD : donneur sacrificiel d'électrons ; PS : photosensibilisateur ; CAT[#] : forme active du catalyseur.

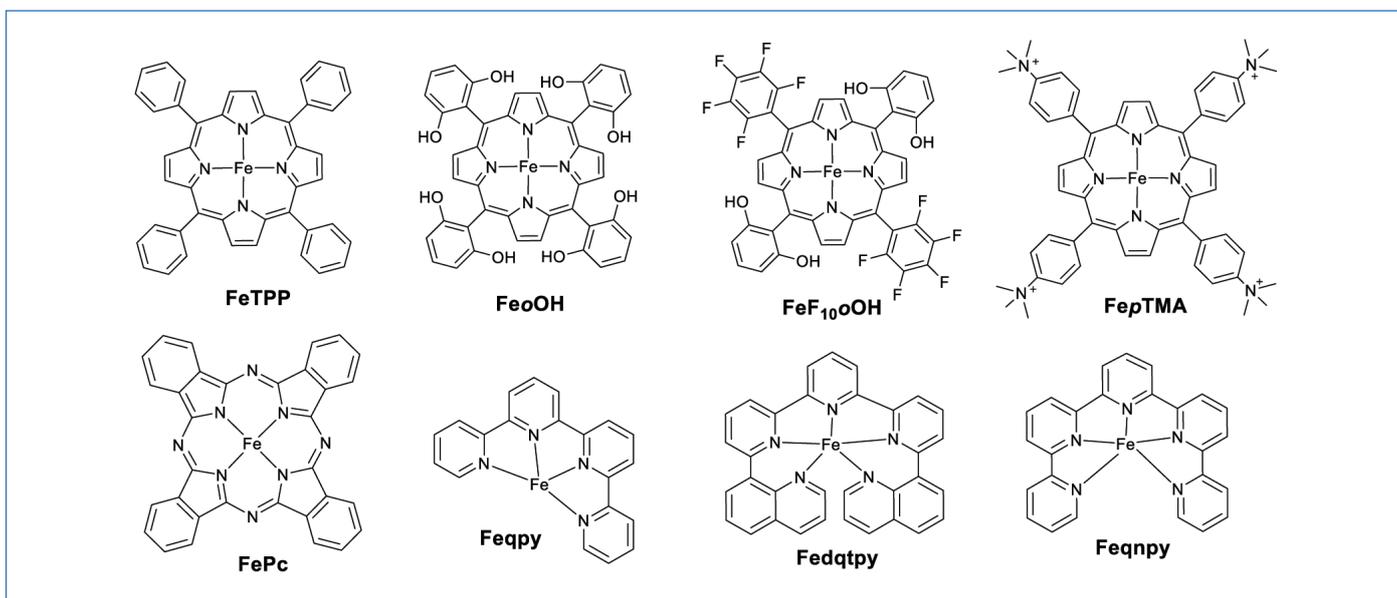


Figure 2 - Structure des catalyseurs moléculaires au fer étudiés en catalyse photo-assistée pour la réduction du CO₂.

Mais la contrepartie de ce gain thermodynamique est un coût cinétique qui peut être important et rendre ces réactions peu efficaces. Il faut donc fournir un excès d'énergie (sur-tension) par rapport au potentiel standard de la réaction, accentuant *de facto* le coût thermodynamique du processus. L'utilisation de catalyseurs est nécessaire et implique un cahier des charges contraignant : le catalyseur doit être robuste (en termes de longévité ou de résistance à l'empoisonnement par les produits secondaires notamment, mesurée par le nombre de cycles catalytiques ou TON), de préférence peu cher (à synthétiser, à produire), non toxique et sélectif quant aux produits formés, en plus d'avoir une efficacité notable (fréquence de cycles catalytiques ou TOF). Nous verrons que des systèmes moléculaires au fer répondent à ces critères.

La réduction photochimique du dioxyde de carbone par le fer

Problématique

Dans le domaine de la catalyse moléculaire de réduction de CO₂ [5], relativement peu d'exemples utilisant des métaux de transition abondants ont été proposés. Des travaux développés au Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (LEM) dans les années 1990 ont montré que la réduction électrochimique moléculaire du CO₂ (à distinguer de l'électrocatalyse, dans laquelle le matériau d'électrode lui-même joue le rôle de catalyseur) pouvait être accomplie par une porphyrine de fer dont le centre métallique est à l'état d'oxydation formel 0 [6]. Sur la base de ces travaux, plusieurs dérivés de cette

porphyrine ont été développés ces dernières années et ont montré des performances spectaculaires pour la réduction de CO₂ en CO, meilleures que celles obtenues avec des complexes moléculaires contenant des métaux précieux (rhénium, ruthénium ou palladium par exemple) [7].

Notre équipe possède une longue expérience dans le domaine de la catalyse électrochimique et de ses études mécanistiques, et les propriétés spectroscopiques des porphyrines, bien décrites dans la littérature [8], nous ont conduits à les étudier en tant que catalyseurs de processus redox construits sur l'utilisation de l'énergie solaire : on parle de processus photo-assistés. Trois approches peuvent être envisagées pour la réduction catalytique du CO₂ par voie photochimique au moyen d'un catalyseur en phase homogène (figure 1) :

- Une approche photochimique « simple » (A), dans laquelle le catalyseur (CAT) joue également le rôle d'antenne à photons. L'état catalytiquement actif, CAT[#], est obtenu à l'aide d'un donneur sacrificiel d'électrons (SD) également en phase homogène. Les électrons sont ensuite transférés de CAT[#] à CO₂.

- Une approche photosensibilisée (B), dans laquelle le rôle d'antenne à photons est rempli par un photosensibilisateur (PS) homogène qui permet l'activation du catalyseur, toujours à l'aide d'un donneur sacrificiel d'électrons (SD), mais qui couvre une gamme spectrale d'excitation différente (par exemple le domaine visible).

- Une approche photoélectrochimique (C), dans laquelle l'activation du catalyseur est réalisée grâce à une photoélectrode polarisée (application d'un potentiel, ou « bias »),

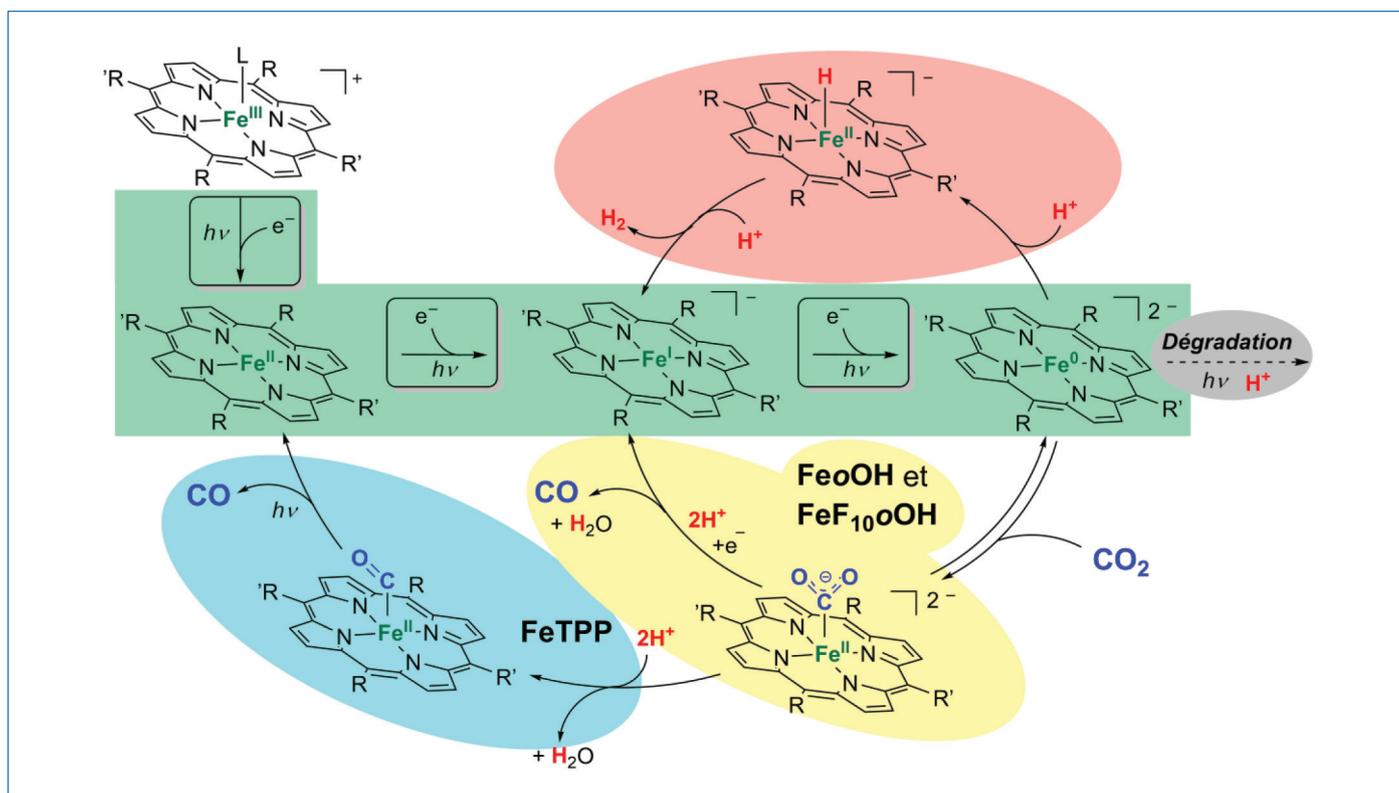


Figure 3 - Schéma mécanistique de la réduction photochimique du CO_2 en CO en phase homogène [9].

permettant non seulement de se passer d'un donneur sacrificiel d'électrons, mais aussi d'appliquer un potentiel moins important que dans une approche purement électrochimique, grâce au photopotential généré à la photoélectrode.

Plusieurs porphyrines de fer ont été étudiées (figure 2), en partant de la tétraphénylporphyrine (FeTPP) qui a servi de référence, pour aller vers des porphyrines fonctionnalisées avec des groupements -OH positionnés en position *ortho* sur les ligands phényles (FeoOH), avec des groupements -OH sur deux phényles et pentafluorés sur les deux autres phényles (FeF₁₀OH), ou encore des groupements triméthylammonium sur les ligands phényles (FepTMA).

La plupart des études ont été réalisées en milieu organique (acétonitrile ou DMF) afin de tirer parti de la grande différence de solubilité dans ces milieux de CO_2 (forte, ~ 0,2 M) et de CO (très faible, < 1 mM), créant ainsi une séparation naturelle du substrat et du produit de la réaction. Tous les constituants (catalyseur, donneur d'électrons, sensibilisateur, éventuels co-réactants tels qu'un acide de Brønsted faible) sont en phase homogène et l'irradiation est typiquement assurée par un simulateur solaire (AM 1,5 G).

Approche photochimique simple

Grâce à leurs propriétés d'absorption lumineuse, les porphyrines peuvent être utilisées dans l'approche photochimique simple décrite en figure 1(A). Un schéma du mécanisme de réduction catalytique du CO_2 est présenté dans la figure 3.

De l'état initial Fe^{III} jusqu'à l'état catalytiquement actif Fe^0 , trois transferts d'électrons en provenance du donneur sacrificiel sont nécessaires (figure 3, flèches encadrées, zone verte). Avec FeTPP (figure 3, zone bleue), l'état Fe^0 fixe CO_2 , puis un transfert d'électrons du fer vers le CO_2 et un apport de protons conduisent à la libération de CO et à un retour vers l'état Fe^{II} . Sa réduction photo-assistée vers l'état Fe^0 ferme le cycle.

Pour d'autres porphyrines (présence de groupements -OH stabilisant l'adduit, par exemple avec FeoOH et FeF₁₀OH, figure 3, zone jaune), la coupure d'une liaison C-O puis la libération de CO nécessitent un nouveau transfert d'électron issu d'une espèce très réductrice comme la porphyrine de Fe^0 . Cependant, en présence de protons, l'état Fe^0 peut également former un hydrure, ouvrant une voie de réaction compétitive vers la formation de H_2 (figure 3, zone rose). Enfin, l'utilisation de lumière dans le proche UV, comme c'est le cas ici, conduit à une dégradation progressive du catalyseur, limitant la durée de vie du processus (figure 3, zone grise).

Le photosensibilisateur, un partenaire clé

Afin d'améliorer le système, l'absorption lumineuse et le rôle catalytique de la porphyrine ont par la suite été séparés en introduisant un photosensibilisateur (PS, figure 1(B)). Outre l'extension de l'absorption dans le domaine visible, la réaction de l'état excité de PS avec le donneur sacrificiel SD permet de générer une espèce très réductrice, le radical anion $\text{PS}^{\cdot-}$ (figure 4, cercles bleus). Cela améliore à la fois les transferts d'électrons vers le catalyseur, donc son activation, et l'efficacité de l'étape de coupure de la liaison C-O.

Nous avons tout d'abord employé un complexe d'iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), connu pour être robuste et dont l'utilisation était déjà décrite dans la littérature. Ce composé présente une durée de vie de l'état excité longue (1,9 μs) et un fort potentiel réducteur à l'état excité (-1,73 V vs. SCE) tout comme à l'état réduit (-2,19 V vs. SCE). Cette approche a permis d'améliorer à la fois le TON en CO (d'un facteur 3), la sélectivité en CO (> 90 %, la voie vers H_2 étant maintenant peu efficace) et la durabilité du système (production linéaire en CO sur plusieurs dizaines d'heures). Le sensibilisateur à l'iridium étant un composé coûteux, un composé organique de substitution peu onéreux, le 9-cyanoanthracène, a également été étudié. L'amélioration des performances catalytiques est alors plus

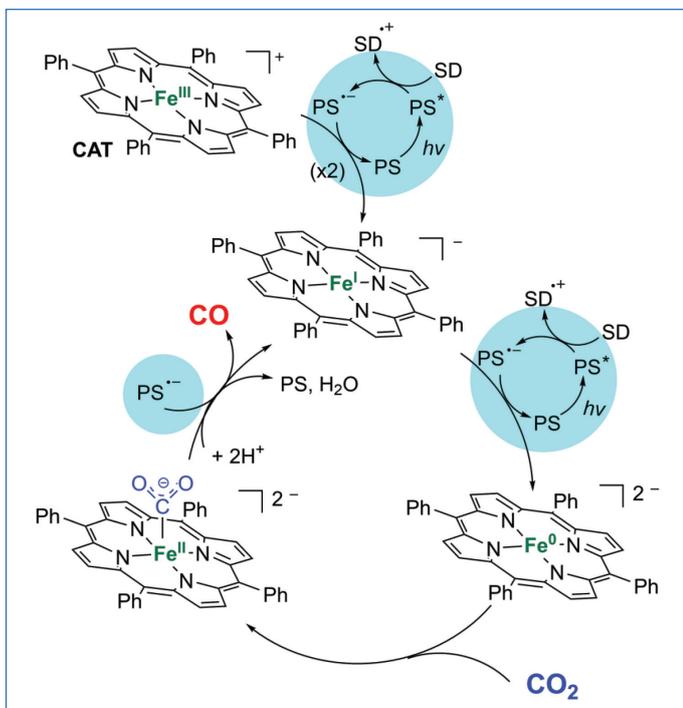


Figure 4 - Schéma mécanistique de la réduction photochimique photosensibilisée du CO_2 en CO à l'aide d'une porphyrine de fer [10].

limitée, mais la sélectivité est excellente (quasiment 100 % en CO) et l'évolution linéaire du TON(CO) montre là encore que l'intégrité du catalyseur est maintenue [10].

Modification structurale du catalyseur

La fonctionnalisation de la couronne porphyrinique par des substituants permet une stabilisation des espèces transitoires au cours de la catalyse. Elle a conduit à la synthèse du complexe FeP^{TMA} (figure 2), qui présente l'avantage de former l'état catalytiquement actif Fe^0 à un potentiel moins négatif et d'être soluble dans l'eau. De façon tout à fait remarquable, en conditions homogènes, en présence d'un sensibilisateur à l'iridium et sous irradiation visible, ce catalyseur est capable de réduire CO_2 en CO puis en CH_4 [11]. En partant directement de CO comme substrat, la conversion en méthane atteint une sélectivité de 82 % et un rendement quantique de 0,18 %. Il a en outre été montré qu'en substituant le sensibilisateur à l'iridium par un composé organique de la famille des phénoxazines, la conversion de CO en méthane est accomplie avec une sélectivité de 85 % et un rendement quantique de 0,47 % [12].

Plus récemment, la quaterpyridine de fer (Feqpy , figure 2) a notamment été associée à un colorant organique naturel, la purpurine, comme photosensibilisateur pour réduire CO_2 en CO en milieu organique, atteignant un TON et une sélectivité

pour CO très élevés pour un catalyseur moléculaire [13]. Ce même catalyseur a par ailleurs été associé, dans un système qu'on pourrait qualifier d'hybride (molécule/matériau), à du nitrure de carbone mésoporeux ($\text{mpg-C}_3\text{N}_4$), un semi-conducteur organique en suspension qui joue le rôle de sensibilisateur dans le domaine visible. La réduction du CO_2 en CO se produit avec une excellente sélectivité (97 %) et un rendement photonique de plus de 4 % [14]. D'autres catalyseurs moléculaires au fer pour la réduction du CO_2 en CO ont également été étudiés en conditions photochimiques, par exemple une phthalocyanine de fer (FePc) [15], un complexe portant un ligand quinoline-pyridine (Fedqtpy) [16], ou encore un catalyseur portant un ligand quinquepyridine (Feqnp) [17], ce qui ouvre la voie à l'étude de nombreux autres ligands (figure 2). On le voit, les complexes de fer sont d'excellents catalyseurs de la réduction de CO_2 en phase homogène et en conditions photochimiques, avec de très bonnes sélectivités et des rendements de conversion photoniques intéressants lorsqu'ils sont associés à des sensibilisateurs (molécule ou matériau) robustes et efficaces. Leurs structures variées ouvrent un large éventail de possibilités d'exploration.

Au-delà de la réduction du CO_2 : quelques exemples significatifs

Comme nous l'avons vu, les complexes de fer sont de plus en plus utilisés comme chromophores avec le développement de systèmes dont les états excités ont une durée de vie de plus en plus longue [18-19]. Outre leur utilisation comme antennes photoniques et pour la réduction du CO_2 , les complexes à base de fer ont également trouvé des applications dans d'autres réactions catalytiques photo-assistées. Comme pour la réduction du CO_2 , la production durable de dihydrogène à partir d'énergie renouvelable présente un grand intérêt et, par conséquent, des complexes de fer ont été développés dans le domaine de la formation catalytique photo-assistée de H_2 [20-22], comme par exemple des complexes dimériques de dithiolène de fer (figure 5, complexe 1) permettant la production de dihydrogène dans l'eau sous irradiation à 520 nm (pH 4,5) [23].

Un autre sujet en pleine ébullition dans le domaine de l'activation des petites molécules est la coupure réductrice du diazote. Des centres à fer sont présents dans toutes les nitrogénases, et la perte photo-assistée de H_2 à partir de complexes de fer a été proposée comme une étape clé pour l'activation de N_2 dans ces systèmes [24]. Le groupe de J. Peters a par exemple montré que des complexes au fer (comme le dimère de fer 2, figure 5) pouvaient être utilisés pour la coupure réductrice de la triple liaison de l'azote et former les complexes métal-nitrure correspondants [25]. Il a été proposé que l'élimination photo-stimulée (irradiation UV, lampe Hg)

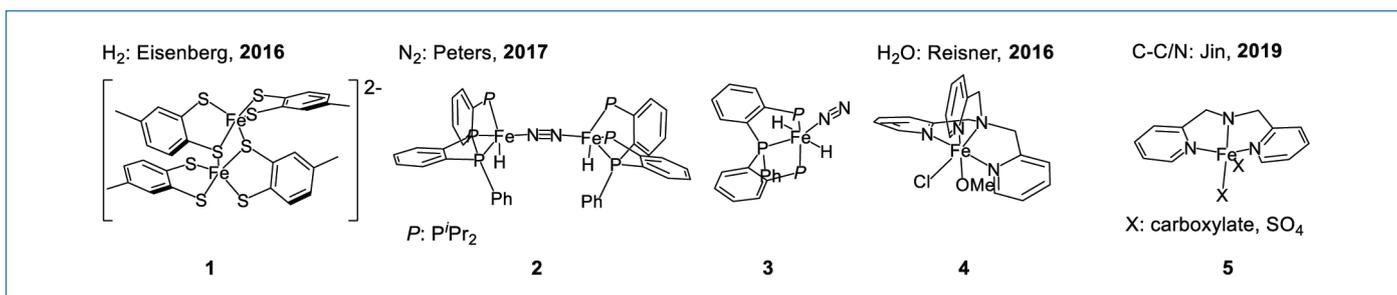


Figure 5 - Complexes de fer utilisés pour l'activation photo-assistée de petites molécules (autres que CO_2) et d'autres liaisons fortes.

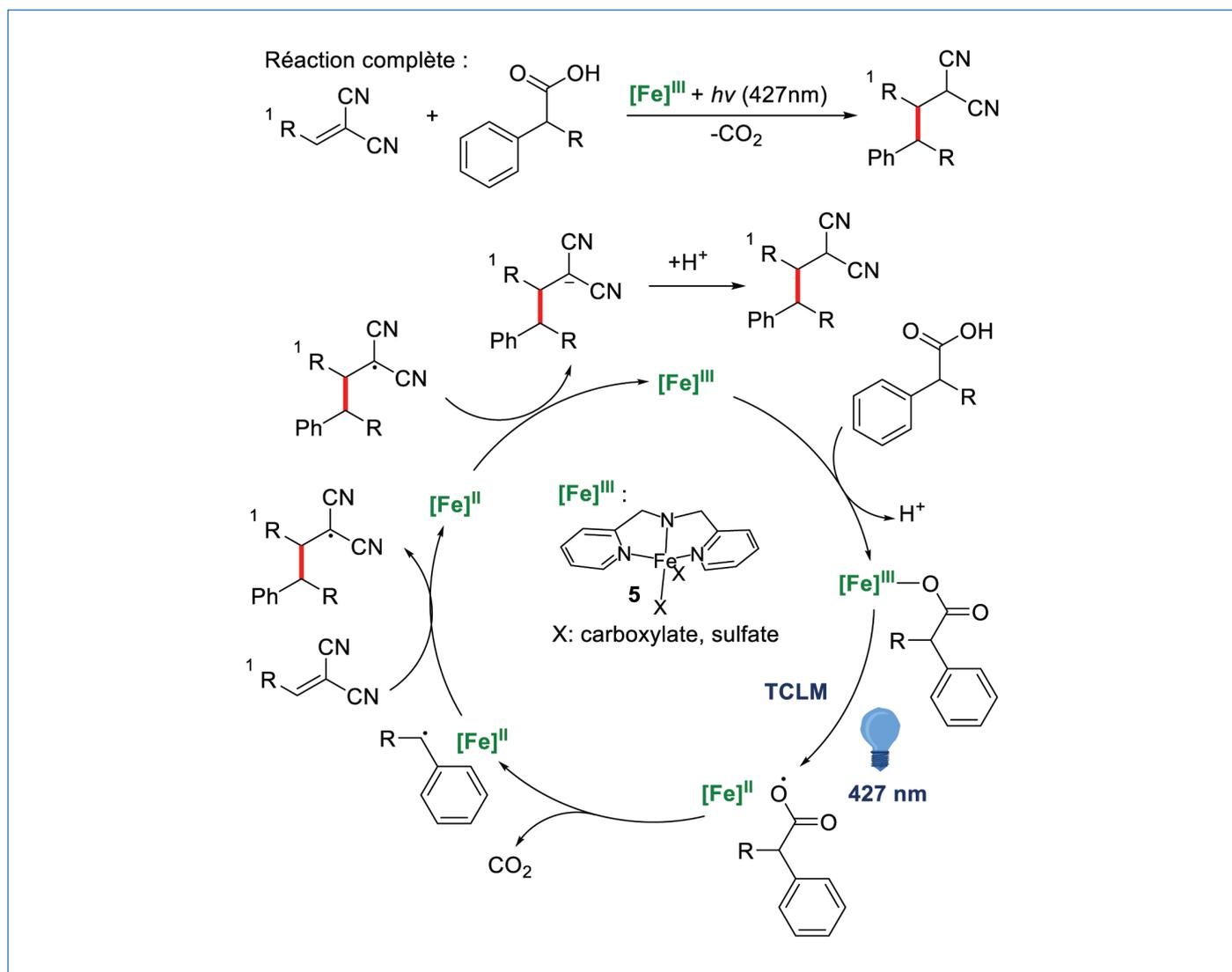


Figure 6 - Catalyse photo-assistée au fer pour la création de nouvelles liaisons C-C via une rupture de liaison Fe-O photo-induite (étape TCLM).

de H_2 à partir d'un complexe N_2 -dihydure **3** (figure 5) était responsable de l'activité observée (66,7 équivalents de NH_3 formés). Récemment, plusieurs complexes moléculaires pour la coupure réductrice du diazote ont été décrits [26]. Néanmoins, le complexe de fer **2** est un des rares cas permettant un clivage photo-assisté avec un catalyseur à base d'un métal abondant.

Des approches oxydatives ont également été explorées. L'activation de l'oxygène et la dissociation de l'eau sont des exemples intéressants dans ce domaine [27-28]. E. Reisner et ses collègues ont par exemple démontré qu'il était possible de construire une cellule photo-électrochimique entièrement exempte de métaux précieux pour la dissociation de l'eau [29], comme par exemple avec le complexe **4** (figure 5) immobilisé sur une photoanode nanostructurée à base d'oxyde de tungstène (WO_3/ITO) et utilisée pour la production d'oxygène à faible potentiel [30].

Il est intéressant de noter que les complexes de fer présentent une riche chimie associée à la coupure homolytique de liaisons (notamment Fe-O). Ainsi, des complexes de fer ont pu être utilisés pour la génération d'espèces radicalaires réactives induites par la lumière [31]. Un exemple récent a été développé par J. Jin et ses collègues pour l'alkylation décarboxylative en utilisant le complexe de fer **5** [32] (figure 5). En général, dans ces exemples, la clé d'une réactivité efficace

est liée à une rupture de liaison Fe-O, induite par transfert de charge photo-assisté du ligand vers le métal (TCLM). La coordination d'acides carboxyliques à des sels de Fe^{III} suivie d'un processus TCLM induit par la lumière produit des oxo-radicaux qui peuvent conduire à la formation d'une liaison C-C via une décarboxylation. Les espèces Fe^{II} co-générées peuvent être réoxydées par un oxydant interne, ici le dicyano radical électrophile, pour fermer le cycle catalytique (un oxydant externe, comme $NaBrO_3$, peut également être employé) (figure 6).

Vers des catalyseurs à très grande longévité

La catalyse de réduction du CO_2 est un thème de recherche très actif et divers. L'enjeu est d'importance : rendre possible la valorisation d'un déchet carboné, ultimement en source de combustible(s), par un processus nécessitant un minimum d'apport en énergie sous forme d'énergie lumineuse, *a fortiori* solaire, avec des catalyseurs au fer. De même, la possibilité de transformer l'azote de l'air en ammoniac à l'aide de catalyseurs au fer est un enjeu clé pour une économie et une agriculture durables sur le long terme. Ces schémas *a priori* simples soulèvent néanmoins de nombreux défis, tant du point de vue de la compréhension des mécanismes que du développement de systèmes opérant à l'échelle du laboratoire, avant même de penser à des applications à grande échelle.

L'originalité de l'approche moléculaire, en contraste avec l'approche matériaux en catalyse hétérogène et mettant typiquement en jeu des semi-conducteurs, est que le site actif est parfaitement défini. Ceci permet à la fois de mettre en œuvre des techniques analytiques *in situ* et *operando* afin d'identifier les intermédiaires réactionnels et donc d'établir un mécanisme de réaction, mais également de jouer avec la structure même du catalyseur (groupes attracteurs ou donneurs, liaisons faibles internes, propriétés redox, etc.) afin d'en optimiser les performances et/ou d'en orienter la sélectivité. Un enjeu majeur est maintenant de développer des catalyseurs à très grande longévité : l'insertion de catalyseurs moléculaires à fer dans des matériaux hôtes est une des pistes les plus prometteuses.

[1] M. Aresta, A. Dibenedetto, Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges, *Dalton Trans.*, **2007**, p. 2975-92.
 [2] M. Aresta *et al.*, Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 1709-42.
 [3] N.W. Krase, V.L. Gaddy, Synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1922**, *14*, p. 611-615.
 [4] E. Fujita, Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, p. 373-384.
 [5] M. Kokoja *et al.*, Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: a molecular solution to a global challenge?, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 8510-37.
 [6] I. Bhugun *et al.*, Ultraefficient selective homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by an iron(0) porphyrin associated with a weak Brønsted acid cocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 5015-16.
 [7] E. Anxolabéhère-Mallart *et al.*, Small molecule activation with iron porphyrins using electrons, photons and protons: some recent advances and future strategies, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, p. 5869-78.
 [8] K. Kadish *et al.*, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **2003**.
 [9] J. Bonin *et al.*, Homogeneous photocatalytic reduction of CO₂ to CO using iron(0) porphyrin catalysts: mechanism and intrinsic limitations, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, p. 3200-207.
 [10] J. Bonin *et al.*, Selective and efficient photocatalytic CO₂ reduction to CO using visible light and an iron-based homogeneous catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 16768-771.
 [11] H. Ra, *et al.*, Visible-light-driven methane formation from CO₂ with a molecular iron catalyst, *Nature*, **2017**, *548*, p. 74-77.
 [12] H. Rao *et al.*, 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.
 [13] Z. Guo *et al.*, Highly efficient and selective photocatalytic CO₂ reduction by iron and cobalt quaterpyridine complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 9413-16.
 [14] C. Cometto *et al.*, A carbon nitride/Fe quaterpyridine catalytic system for photostimulated CO₂-to-CO conversion with visible light, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 7437-40.
 [15] J. Grodkowski *et al.*, Reduction of cobalt and iron phthalocyanines and the role of the reduced species in catalyzed photoreduction of CO₂, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, p. 11332-339.

[16] L. Chen *et al.*, A molecular noble metal-free system for efficient visible light-driven reduction of CO₂ to CO, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, p. 9596-602.
 [17] Y. Qin *et al.*, A highly active and robust iron quinquopyridine complex for photocatalytic CO₂ reduction in aqueous acetonitrile solution, *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, p. 6249-52.
 [18] Y. Liu *et al.*, Fe N-heterocyclic carbene complexes as promising photosensitizers, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 1477-85.
 [19] J. Chen, W.R. Browne, Photochemistry of iron complexes, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *374*, p. 15-35.
 [20] J. Amaro-Gahete *et al.*, Catalytic systems mimicking the [FeFe]-hydrogenase active site for visible-light-driven hydrogen production, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *448*, 214172.
 [21] W.T. Eckenhoff, Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *373*, p. 295-316.
 [22] B. Zhang, L. Sun, Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, p. 2216-64.
 [23] H. Lv *et al.*, Catalytic light-driven generation of hydrogen from water by iron dithiolene complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 11654-663.
 [24] D. Lukoyanov *et al.*, Reversible photoinduced reductive elimination of H₂ from the nitrogenase dihydride state, the E₄(4H) Janus intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 1320-27.
 [25] T.M. Buscagan *et al.*, N₂-to-NH₃ conversion by a triphos-iron catalyst and enhanced turnover under photolysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 6921-26.
 [26] L. Merakeb, M. Robert, Advances in molecular electrochemical activation of dinitrogen, *Corr. Opin. Electrochem.*, **2021**, *29*, 100834.
 [27] E. Anxolabéhère-Mallart, F. Banse, Bioinspired molecular catalysts for homogenous electrochemical activation of dioxygen, *Corr. Opin. Electrochem.*, **2019**, *15*, p. 118-124.
 [28] AC. Casadevall *et al.*, Water oxidation catalysis with well-defined molecular iron complexes, Chapt. 4 in *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 74, R. van Eldik, C.D. Hubbard (eds), Academic Press, **2019**, p. 151-196.
 [29] T.E. Rosser *et al.*, Precious-metal free photoelectrochemical water splitting with immobilised molecular Ni and Fe redox catalysts, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, p. 4024-35.
 [30] B.M. Klepser, B.M. Bartlett, Anchoring a molecular iron catalyst to solar-responsive WO₃ improves the rate and selectivity of photoelectrochemical water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, p. 1694-97.
 [31] Y. Abderrazak *et al.*, Visible-light-induced homolysis of Earth-abundant metal-substrate complexes: a complementary activation strategy in photoredox catalysis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, *60*, p. 21100-115.
 [32] G. Feng *et al.*, Decarboxylative C-C and C-N bond formation by ligand-accelerated iron photocatalysis, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, *2019*, p. 6728-32.

Niklas von WOLFF¹, chargé de recherche, Julien BONIN¹, maître de conférences, et Marc ROBERT^{*1-2}, professeur.

¹ Université Paris Cité, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (LEM, UMR CNRS), Paris.

² Institut Universitaire de France (IUF), Paris.

* robert@u-paris.fr



ICNI Strasbourg (*in persona*)

2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON NONCOVALENT INTERACTIONS

18th-22nd July, 2022 | University of Strasbourg, France

Information, Registration and Abstract Submission:

<http://icni2021.unistra.fr>