

Transfert couplé électron/proton et rupture de liaison dans les processus électrocatalytiques.

Résumé : Les réactions de transfert couplé électron/proton et rupture de liaison sont présentes dans de nombreux processus, et notamment dans les réactions d'activation des petites molécules comme H₂O ou CO₂. Le contexte écologique actuel (ressources limitées en énergies fossiles et réchauffement climatique par les gaz à effet de serre émis) nous impose de trouver des sources d'énergies alternatives et non polluantes. L'énergie produite via l'utilisation de flux naturels (énergie solaire, éolienne...) doit être stockée pour permettre une utilisation à la demande. La liaison chimique peut permettre de répondre à cette problématique du stockage, ce qui passe par l'activation de petites molécules abondantes comme le CO₂ (gaz à effet de serre) via des processus électrocatalytiques impliquant des complexes de métaux de transition comme catalyseurs. L'étude mécanistique de ces réactions est nécessaire afin de permettre l'élaboration raisonnée de ces catalyseurs moléculaires. L'étude de la réduction du CO₂ en CO catalysée par une porphyrine de fer (FeTPP) et de la réduction des dérivés halogénoalkylés catalysée par la CoTPP a permis de mettre en lumière le rôle prépondérant du donneur de proton exogène et qu'une catalyse efficace passe par la concertation totale ou partielle des différents événements impliqués dans la réaction (transfert d'électron, transfert de proton et rupture de liaison C-O ou C-Métal) permettant ainsi d'éviter le passage par des intermédiaires coûteux en énergie. Ces observations nous ont permis d'élaborer de manière raisonnée deux catalyseurs de la famille des porphyrines de fer (CAT et FCAT) possédant le donneur de proton directement sur la molécule pour la réduction du CO₂ en CO, réduction d'intérêt majeur actuellement. L'étude mécanistique a montré que la cinétique de l'étape cinétiquement déterminante était contrôlée par une étape mettant en jeu un transfert d'électron, la rupture d'une liaison C-O et un voire deux transferts de proton agissant de manière totalement concertés. La présence du donneur de proton sur la molécule est un élément incontournable d'une catalyse efficace, puisqu'il sert à la fois de relais pour les protons exogènes et permet de stabiliser l'intermédiaire formé (adduit Fe(0)-CO₂) par liaisons hydrogène. Une définition précise de la fréquence de renouvellement qui a permis de lier celle-ci à la surtension et une analyse comparative avec les autres catalyseurs présents dans la littérature a permis d'affirmer que FCAT est, actuellement, le meilleur catalyseur moléculaire homogène pour la réduction du CO₂ en CO.

Mots-clefs : transfert d'électron, transfert de proton, rupture de liaison, catalyse homogène, porphyrine de fer, réduction du CO₂, étude mécanistique, fréquence de renouvellement *TOF*, nombre de renouvellement *TON*, surtension η , voltamétrie cyclique.

