

Contrôle de l'Activation de O₂ et H₂O via la Manipulation de la Seconde Sphère de Coordination des Complexes Métalliques

Ce projet de recherche s'inscrit dans la thématique de la photosynthèse artificielle. Les problématiques inhérentes dans cette recherche consistent en la photooxydation de l'eau libérant par là même des électrons et des protons qui pourront être utilisés pour la production d'un carburant renouvelable à savoir le dihydrogène ou des formes réduites de carbone (hydrocarbures).¹

Dans le monde du vivant, la photosynthèse et la respiration sont les deux processus de transduction d'énergie qui maintiennent la vie aérobie. Lors de la photosynthèse, la nature utilise l'énergie solaire pour oxyder l'eau en O₂ ; ensuite les électrons et les protons issus de cette réaction sont utilisés pour réduire le CO₂ en sucre pour former la biomasse. Pendant la respiration, le dioxygène est réduit en H₂O et cette réaction conduit à la formation concomitante de l'ATP, l'unité énergétique dans le monde du vivant. Les chimistes s'inspirent de ces deux processus pour développer un monde renouvelable sans émission de gaz à effet de serre.

Ce projet vise à développer un système catalytique capable, selon les conditions catalytiques, de réaliser l'activation réductrice de O₂ ou l'activation oxydante de H₂O (Fig 1). L'inspiration pour réaliser ces deux réactions avec un même modèle synthétique provient du fait qu'au sein du site actif oxydant du Photosystème II (Fig 2)² et du site actif réducteur de la Cytochrome c Oxydase (CcO, Fig 3)³, il existe un acide aminé redox actif, la tyrosine, qui joue un rôle essentiel comme un relais électronique tout en stabilisant le substrat (O₂ ou H₂O) au travers de liaisons hydrogène. Comprendre les secrets de la nature permettrait aux chimistes de développer des systèmes catalytiques efficaces pour l'oxydation de l'eau et la réduction de O₂. Pour ce projet de recherche, le système visé est une porphyrine utilisée comme une plateforme moléculaire où nous allons ancrer un motif phénol en liaison hydrogène avec un imidazole. Le choix de la porphyrine est animé par le fait que le site actif de la CcO comporte un motif hémique alors que les complexes métalloporphyrines sont capables de former des complexes métal-oxo très oxydants. Des résultats obtenus au laboratoire récemment ont montré que la manipulation de la seconde sphère de coordination d'une porphyrine de fer conduit à une exaltation sans précédent des activités catalytiques pour la réduction du CO₂.⁴ Les enjeux de ce projet sont de taille dans le développement de catalyseurs pour la réduction de O₂ à la cathode des piles à combustibles ou encore pour l'oxydation de l'eau à l'anode des électrolyseurs.

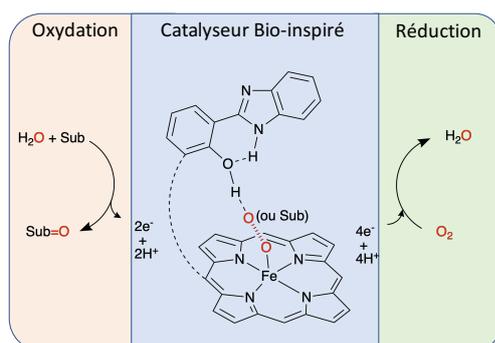


Fig 1. Système catalytique visé

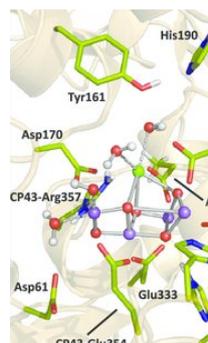


Fig 2. Site actif oxydant dans le photosystème II

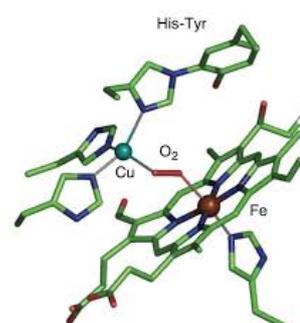


Fig 3. Site actif de la Cytochrome c Oxydase (CcO)

La thèse comportera une première partie consacrée à la synthèse (organique et inorganique) et à la caractérisation (RMN, UV-vis, spectrométrie de masse, électrochimie, etc.) des catalyseurs et une deuxième partie focalisée sur l'évaluation de l'activité catalytique de ces complexes vis-à-vis de la réaction de réduction du O₂ et l'oxydation de l'eau.

Référence : 1) site web du groupe : <https://www.icmmo.u-psud.fr/fr/equipes/lci/thematiques/photosynthese-artificielle/>.

2) G. Chararalambidis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9013. 3) Z. Halime, K. D. Karlin, "Cytochrome c Oxidase & Models", Copper-Oxygen Chemistry, **Wiley-VCH**, Hoboken, **2011**. 4) a. A. Khadhraoui, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 11630. / b. P. Gotico et Al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019** in press (DOI: 10.1002/anie.201814339)