



HAL
open science

Systèmes moléculaires photocatalytiques pour la réduction des protons en hydrogène en milieux aqueux, associant des catalyseurs de rhodium et de cobalt à des photosensibilisateurs de ruthénium

Thibaut Stoll

► **To cite this version:**

Thibaut Stoll. Systèmes moléculaires photocatalytiques pour la réduction des protons en hydrogène en milieux aqueux, associant des catalyseurs de rhodium et de cobalt à des photosensibilisateurs de ruthénium. Sciences agricoles. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENV043 . tel-00849094

HAL Id: tel-00849094

<https://theses.hal.science/tel-00849094v1>

Submitted on 30 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie Inorganique et bioinorganique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Thibaut STOLL

Thèse dirigée par : **Marie-Noëlle Collomb**

préparée au sein du **Département de Chimie Moléculaire (DCM)**
dans l'**École Doctorale chimie et sciences du vivant**

Systèmes moléculaires photocatalytiques, pour la réduction des protons en hydrogène en milieux aqueux, associant des catalyseurs de rhodium et de cobalt à des photosensibilisateurs de ruthénium

Thèse soutenue publiquement le **26 novembre 2012**,
devant le jury composé de :

M. Gareth WILLIAMS

Professeur, University Durham, rapporteur

M. Frédéric GLOAGUEN

Directeur de recherche CNRS, Université de Bretagne Oc., rapporteur

M. Fabrice ODOBEL

Directeur de recherche CNRS, Université de Nantes

Mme Marie-Noëlle COLLOMB

Directeur de recherche CNRS, Université de Grenoble 1, membre

M. Alain DERONZIER

Directeur de recherche CNRS, Université de Grenoble 1, membre

M. Jérôme FORTAGE

Chargé de recherche CNRS, Université de Grenoble 1, membre



SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Systèmes moléculaires photocatalytiques pour la réduction des protons en dihydrogène opérant en milieu purement aqueux. Rappels bibliographiques.....	5
I. Généralité.....	7
II. Mécanismes fondamentaux de la réduction photocatalytique des protons par des complexes de métaux de transition.....	9
III. Systèmes photocatalytiques homogènes pour la réduction des protons.....	11
IV. Systèmes photocatalytiques homogènes pour la réduction des protons en milieu purement aqueux.....	13
IV.1. Systèmes utilisant un catalyseur de rhodium, d'iridium ou de palladium.....	14
IV.1.a. Système Ru1/Rh1 /EDTA ou TEOA.....	16
IV.1.b. Systèmes Ru1 /complexes binucléaires de rhodium/ MV^{2+} /EDTA.....	17
IV.1.c. Système Ru1/Pd1 /AH ⁻ /H ₂ A.....	18
IV.1.c. Système Ru1/Rh7 /AH ⁻ /H ₂ A.....	19
IV.1.e. Systèmes Ru1/Rh8 /AH ⁻ /H ₂ A et Ru1/RuIr/AH ⁻ /H ₂ A.....	20
IV.1.f. Système RuRhRu /TEOA.....	20
IV.2. Systèmes utilisant un catalyseur de platine.....	21
IV.2.a. Activités des binucléaires de platine à pont amidate, hydroxo et pyrazolate.....	23
IV.2.b. Activités des complexes mononucléaires de platine.....	24
IV.2.c. Activités des complexes de platine substitués par des unités acceptrices d'électrons.....	26
IV.2.d. Activités des complexes ruthénium-platine.....	28
IV.3. Systèmes utilisant un catalyseur à base de cobalt.....	29

IV.3.a. Systèmes Ru1/Co1 /Eu(II) et Ru1/Co1 /AH/H ₂ A.....	32
IV.3.b. Systèmes Ru1-10 /Co(II) + L1-9 /AH/H ₂ A.....	33
IV.3.c. Systèmes Re1-5 / Co2-10 /TEOA et Re1/Co2 /AH/H ₂ A.....	33
IV.3.d. Système Co11 /TEOA.....	34
IV.3.e. Système Ru1/Co12 /H ₂ A.....	35
IV.3.f. Système EosY/Co13 /TEOA.....	36
IV.4. Systèmes utilisant un catalyseur à base de fer ou de nickel.....	36
IV.4.a. Systèmes Ru1/Fe1 /NaHA et EosY/Fe2 /TEA.....	37
IV.4.b. Systèmes ErY/Ni1 /TEOA et ErY/Ni2 /TEOA.....	38
Références bibliographique.....	39

Chapitre 2 : Propriétés électrochimiques et utilisation en photocatalyse de réduction des protons en solvant organique de complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt en association avec un photosensibilisateur de ruthenium.....	41
I. Introduction.....	43
II. Rappel des propriétés électrochimiques en solvant organique des complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt.....	45
III. Evolution de l'électroactivité des complexes en présence d'acide dans CH ₃ CN et le DMF.....	50
III.1. Mise en évidence des intermédiaires hydrures.....	50
III.2. Réactivité en présence d'un excès d'acide.....	53
III.3. Effets de solvant : CH ₃ CN vs DMF.....	55
IV. Photocatalyse de réduction des protons en solvant organique.....	56
IV.1. Comparaison de l'activité catalytique des différents catalyseurs associés à PS1 et TEOA.....	56
IV.2. Utilisation de différents acides organique comme source de protons.....	60
V. Mécanismes proposés pour ces systèmes photocatalytiques.....	61
VI. Conclusion.....	64
Références bibliographique.....	65

Chapitre 3 : Réduction photocatalytique des protons en solvant purement aqueux à l'aide de complexes de rhodium associés à des photosensibilisateurs de ruthénium ou d'iridium.....	67
I. Introduction.....	69
II. Optimisation du pH pour la production d'hydrogène avec le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ associé à PS1 et $\text{NaAH}/\text{H}_2\text{A}$	72
III. Comparaison de l'efficacité du système photocatalytique PS1 / $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ / $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ avec des systèmes similaires utilisant d'autres catalyseurs de rhodium.....	74
IV. Etude des limites de performances du système PS1 / $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ / $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$	77
V. Etude des processus de décomposition du système PS1 / $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ / $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$	79
VI. Activité photocatalytique du système $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ / $\text{NaAH}/\text{H}_2\text{A}$ en présence de différents photosensibilisateur de ruthénium et d'iridium.....	81
VII. Aspects mécanistiques du système PS1 / $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ / $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$	85
VII. 1. Calcul de l'enthalpie libre des transferts d'électrons photoinduits du système PS1 / $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ / $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$	85
VII. 2. Etude de l'extinction de la luminescence de PS1* par $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$	87
VII.3. Expériences de spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de temps de la nanoseconde.....	88
VII.4. Mécanisme proposé pour la production de H_2	90
VIII. Conclusion.....	92
Références bibliographique.....	94

Chapitre 4 : Synthèse, propriétés électrochimiques et photocatalytiques de complexes polynucléaires associant par liaison covalente un catalyseur de rhodium à un photosensibilisateur de ruthénium.....	97
I. Introduction.....	99
II. Synthèses des complexes polynucléaires.....	102

II.1.	Synthèse du ligand L2 et du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)_2$	102
II.2.	Synthèse du complexe trinuélaire $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})\}_2\text{RhCl}_2](\text{PF}_6)_5$ (PS1-1-PS1).....	102
II.3.	Synthèse du complexe binuélaire $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})\text{Rh}(\text{dmbpy})\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$ (PS1-1) et du complexe précurseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$	103
II.3.a.	Synthèse du complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$	103
II.3.b.	Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})\text{Rh}(\text{dmbpy})\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$ (PS1-1).....	104
II.4.	Synthèse du complexe binuélaire $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})\text{RhCp}^*\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (PS1-3').....	104
III.	Caractérisation électrochimique et spectroscopique des complexes polynucléaires.....	105
III.1.	Propriétés électrochimique du complexe PS1-1	106
III.2.	Propriétés électrochimiques du complexe PS1-1-PS1	108
III.3.	Propriétés électrochimiques du complexe PS1-3'	110
III.4.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	111
IV.	Activité photocatalytique des complexes polynucléaires en milieu aqueux.....	112
IV.1.	Cas du complexe PS1-1-PS1	113
IV.2.	Cas du complexe PS1-1	117
IV.3.	Cas du complexe PS1-3'	119
IV.4.	Comparaison des photocatalyseurs synthétisés avec le complexe trinuélaire $[\{\text{bpy}\}_2\text{Ru}(\text{dpp})\}_2\text{RhCl}_2]^{5+}$ à ligands pontant conjugués.....	120
IV.5.	Modification de la source de photons.....	121
V.	Etude du mécanisme de production de H ₂ pour les systèmes polynucléaires PS1-1 et PS1-1-PS1 via des mesures photophysiques.....	123
V.1.	Spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde.....	124
V.2.	Spectroscopie d'émission et mesure de temps de vie d'état excité.....	126
VI.	Conclusion.....	129
	Références bibliographique.....	130

Chapitre 5 : Production catalytique et photo-induite d'hydrogène en solvant purement aqueux, en associant un photosensibilisateur de ruthénium et un catalyseur tétraaza-macrocyclique de cobalt.....	131
I. Introduction.....	133
II. Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$	135
II.1. Synthèse.....	135
II.2. Propriétés électrochimiques de $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ et caractérisation des formes réduites Co^{II} et Co^{I}	135
II.2.a Etude électrochimique dans CH_3CN	135
II.2.b Rappel des propriétés rédox du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ dans l'eau.....	137
III. Photocatalyse	138
III.1. Optimisation des conditions de pH de la solution aqueuse.....	139
III.2. L'activité catalytique du système moléculaire PS1 / $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$	140
III.3. Effet de la variation de concentration du PS et du Cat sur l'activité photocatalytique.....	141
III.4. Comparaison de l'efficacité du système PS1 / $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ avec des systèmes similaires utilisant d'autres catalyseurs de cobalt ou de rhodium.....	143
IV. Aspects mécanistiques de la production d'hydrogène.....	146
IV.1. Détermination des enthalpies libres des transferts d'électron opérant dans le système photocatalytique.....	146
IV.2. Détermination des cinétiques de piégeages de l'état excité PS1* par des tracés de Stern-Volmer.....	147
IV.3. Etude du mécanisme de production de H_2 via des mesures d'absorption transitoire.....	148
IV.4. Mécanisme proposé pour la production de H_2	150
V. Conclusion.....	152
Références bibliographique.....	154
Conclusion Générale.....	157

Experimental section	161
I. Materials and devices	163
I.1. Materials	163
I.2. Devices	163
I.2.a. Elemental analyses	163
I.2.b. Mass spectroscopy	163
I.2.c. UV-visible absorption spectroscopy	163
I.2.d. Electrochemistry	163
I.2.e. Gas chromatography	164
II. Hydrogen production	164
II.1. General procedure for photogeneration of hydrogen	164
II.2. Mercury poisoning	165
II.3. Calculation details for H ₂ production	165
II.4. Determination of quantum yield of H ₂ production	166
II.4.a. Results for PS1/1 mixtures	168
II.4.b. Results for PS1-1	171
II.4.c. Results for PS1-1-PS1	172
III. Photophysic	173
III.1. Quenching driving forces	173
III.2. Nanosecond transient absorption spectroscopy	173
IV. Synthesis	174
Bibliographic references	177

Introduction générale

Le dihydrogène (H_2) est reconnu comme l'une des sources d'énergie du futur qui représente une bonne alternative aux énergies fossiles. 95% de la production mondiale actuelle d' H_2 est issue de procédés industriels de vapo-reformage, qui utilise principalement des matières premières d'origine fossile (gaz naturel, hydrocarbures liquides et charbon) et produit des gaz à effet de serre (CO , CO_2). Une autre approche "durable" pour produire H_2 serait de réaliser la photodissociation de l'eau sous lumière visible (énergie solaire). Cette réaction peut se décomposer en deux demi-réactions : la photooxydation de l'eau en O_2 et la photoréduction des protons en H_2 . Au regard de la littérature, les systèmes moléculaires photocatalytiques de production d' H_2 associent, pour la grande majorité, un photosensibilisateur qui absorbe la lumière, un catalyseur de réduction des protons en H_2 (ils peuvent être chimiquement connecté) et un donneur d'électron sacrificiel. La plupart des systèmes moléculaires photocatalytiques fonctionnent dans des milieux organiques ou hydro-organiques, mais peu d'entre eux sont actifs en milieu purement aqueux du fait d'une rapide désactivation du catalyseur dans l'eau. Pourtant, des applications dans des dispositifs photoélectrochimiques de dissociation de l'eau nécessitent l'utilisation de ce solvant. Une avancée significative dans ce domaine consisterait donc en la mise au point de systèmes photocatalytiques pour la réduction des protons en H_2 qui fonctionneraient efficacement en milieu purement aqueux. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse avec le développement de nouveaux systèmes moléculaires performants en solution homogène pour la production d' H_2 à partir de l'eau et qui associent des catalyseurs de réduction des protons de rhodium ou de cobalt à des photosensibilisateurs de ruthénium principalement.

Dans le premier chapitre sont résumés les enjeux sociétaux et économiques de cette thématique et sont rassemblées les données bibliographiques sur les systèmes moléculaires photocatalytiques de réduction des protons fonctionnels en milieu purement aqueux.

Le second chapitre concerne l'évaluation de la réactivité de différents complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt pour catalyser la réduction des protons en solvant organique par électrochimie analytique puis par voie photochimique lorsqu'ils sont associés au photosensibilisateur de ruthénium tris-bipyridinique $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Ces études permettront d'identifier quels sont les catalyseurs potentiellement les plus actifs dans l'eau pour la réduction des protons en dihydrogène.

Le troisième chapitre porte sur la production photocatalytique d'hydrogène en milieu purement aqueux avec un système moléculaire associant un catalyseur polypyridinique de

rhodium et le photosensibilisateur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Les performances de ce système seront ensuite comparées à celles des quelques systèmes photocatalytiques déjà décrits dans la littérature utilisant d'autres catalyseurs ou photosensibilisateurs. Le mécanisme réactionnel du système le plus performant sera également examiné en détail par des mesures spectroscopiques d'émission et d'absorption transitoire.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances photocatalytiques pour la réduction des protons en milieu purement aqueux de nouveaux complexes polynucléaires associant par liaison covalente un ou deux centres photoactifs de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à un centre catalytique à base de rhodium.

Enfin le cinquième chapitre présente un système photocatalytique efficace dans l'eau utilisant cette fois un catalyseur macrocyclique de cobalt, associé au photosensibilisateur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. L'utilisation d'un catalyseur à base de métaux non noble constitue une première étape vers le développement de systèmes photocatalytiques potentiellement utilisables à grande échelle.

Chapitre 1

Systemes moléculaires photocatalytiques pour la réduction des protons en dihydrogène opérant en milieu purement aqueux. Rappels bibliographiques.

I. Généralité

Face à l'augmentation très importante de la population mondiale et à l'explosion de la consommation énergétique, un des plus grands défis du 21^{ème} siècle est le développement de modes de productions énergétiques à la fois suffisants et renouvelable. De nos jours la consommation énergétique annuelle est estimée à $4,58 \times 10^{20} \text{ J}^{[1]}$, cette énergie provient à 85 % de combustibles fossiles comme le charbon, le gaz, le pétrole ainsi que des combustibles nucléaires (uranium et thorium en majorité)^[2]. La part restante recouvre les énergies renouvelables comme le solaire, l'éolien, les combustibles de biomasse ou encore l'hydroélectricité^[3].

En plus de leurs stocks limités, les énergies fossiles sont également la cause de rejets importants de dioxyde de carbone dans l'atmosphère contribuant à l'augmentation de l'effet de serre responsable des bouleversements climatiques en cours. Le développement de nouvelles sources d'énergie à la fois renouvelables et durables est donc une nécessité pour palier à la crise énergétique qui se dessine.

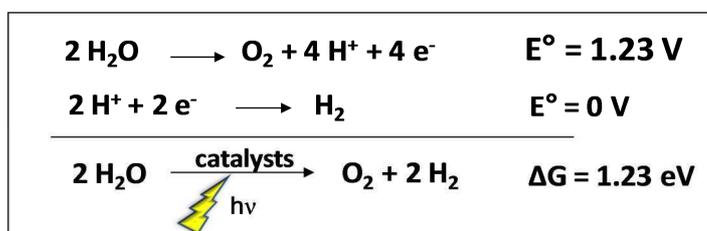
Notre étoile, le soleil, apporte chaque année à la surface du globe environ $3 \times 10^{23} \text{ J}$ soit près de dix mille fois la consommation annuelle^[4]. L'utilisation de cette source a donc un potentiel très important, et est d'ailleurs à la base du processus fondamental de la biosphère terrestre : la photosynthèse. La photosynthèse permet aux plantes, aux algues et à certaines bactéries de croître grâce à la production de biomasse. Un certain nombre de projets visent à exploiter ce processus de manière direct par la production d'agro-carburant, cependant la compétition avec l'agriculture alimentaire que cela implique rend ce type de production difficilement applicable au niveau mondiale compte tenu de l'accroissement très important de la population.

Une autre voie d'utilisation de l'énergie solaire est le photovoltaïque, qui permet la transformation de l'énergie solaire en courant électrique. Cette technologie s'est beaucoup développée au cours de la dernière décennie mais elle se heurte encore à certains problèmes inhérents à la conversion directe de l'énergie solaire en électricité. En effet le rayonnement solaire est par nature intermittent selon les cycles jour/nuit mais également tributaire des conditions météorologiques, de plus la demande énergétique et l'ensoleillement ne sont que très rarement corrélés. Dans ce cadre l'enjeu est donc le stockage de cette énergie^[3, 5].

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est, de nos jours, le moyen le plus pratique de stocker le surplus d'énergie produit par le photovoltaïque, cependant ce dispositif nécessite l'utilisation de platine comme catalyseur de réduction et d'oxydation de l'eau.

Malheureusement le platine est un métal noble et rare et donc son utilisation pour le développement de cette technologie à très grande échelle n'est pas envisageable. Cependant l'hydrogène est reconnu comme un vecteur d'énergie pour le futur et représente une alternative très sérieuse aux combustibles fossiles s'il est produit à partir de ressources durables^[6]. L'hydrogène pourrait alors être utilisé dans des dispositifs de type pile à combustible.

Pour ces différentes raisons un grand nombre d'équipes de recherche à travers le monde travaillent à la mise au point de dispositifs permettant de produire de l'hydrogène à partir d'eau et d'énergie solaire. Dans le cas idéal, ces dispositifs ou cellules photoélectrochimiques permettraient, sous irradiation lumineuse, de dissocier l'eau en ses composants fondamentaux l'hydrogène et l'oxygène.



Un exemple de cellule photo-électrochimique à base de systèmes moléculaire est présenté sur le Schéma 1. Elle est constituée de deux demi-piles rédox séparées par une membrane. Dans chaque compartiment un photosensibilisateur est chargé de collecter les photons puis, grâce à l'énergie ainsi emmagasinée, d'échanger des électrons avec un catalyseur de réduction des protons à la cathode ou d'oxydation de l'eau à l'anode. Afin de permettre le transfert d'électrons entre les demi-piles une couche de semi-conducteur (de type n pour l'anode et de type p pour la cathode) sert d'interface entre les électrodes et les molécules actives. L'association de ces deux réactions produit également un courant électrique photo-induit. Ce travail de thèse s'intéresse plus particulièrement aux constituants du compartiment cathodique permettant la réduction photo-induite des protons en hydrogène avec des systèmes moléculaires à base de complexe de métaux de transition.

Les complexes de métaux de transitions sont tout à fait adaptés aux processus décrits ci-dessus, tant au niveau de la photosensibilisation que de la catalyse^[7]. En effet certains complexes sont d'excellent photosensibilisateur car ils absorbent de manière très importante dans les longueurs d'onde du visible et possèdent des états excités de durées de vie suffisamment longue pour réaliser des transferts d'électrons.

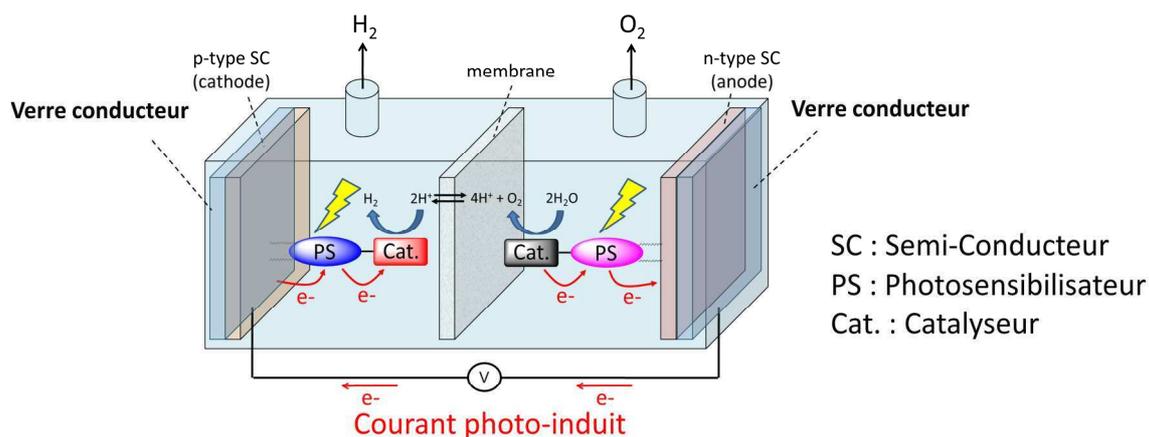


Schéma 1 : Schéma de principe d'une cellule photo-électrochimique pour la photo-dissociation de l'eau par des catalyseurs moléculaires

Par ailleurs les complexes de métaux de transitions peuvent être des catalyseurs efficaces car ils possèdent la capacité de stocker plusieurs équivalents électroniques *via* leurs différents états rédox permettant ainsi de réaliser des réactions multiélectroniques, comme la réduction à deux électrons des protons en hydrogène. Parmi l'ensemble des publications traitant de la production photo-induite d'hydrogène, une très grande majorité s'appuie sur l'utilisation de ce type de complexes.

II. Mécanismes fondamentaux de la réduction photocatalytique des protons par des complexes de métaux de transition

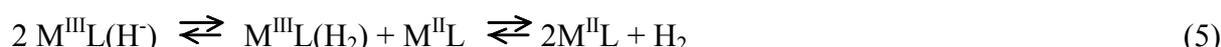
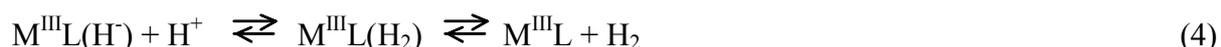
De manière générale, tous les couples rédox possédant un potentiel plus réducteur que le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (c'est-à-dire $-0,41\text{ V}$ vs ENH à pH 7,0) sont capables de générer de l'hydrogène en milieu aqueux (Schéma 2(a)).



Schéma 2 : Potentiels de réduction à un et deux électrons des protons dans l'eau à pH 7,0, 298 K, pression standard de H_2 d'une atmosphère, concentration des autres espèces à 1 M.

Cependant, en pratique, cette réaction est très lente en l'absence d'un catalyseur approprié. En effet, comme indiqué dans le Schéma 2(b,d) les réductions à un et à deux électrons de H^+ sont énergétiquement défavorables. De ce fait les intermédiaires H^\bullet et H^- doivent être stabilisés afin d'atteindre une vitesse de réaction acceptable. Dans ce cadre, de nombreuses études^[7-8]

sur la production d'hydrogène en phase homogène et sur l'activation de l'hydrogène gazeux ont mis en évidence le rôle crucial des hydrures de métaux d⁶ (noté M^{III}(L)H⁻, où M est le centre métallique et L, le(s) ligand(s)). Les réactions mises en jeu pour les systèmes d⁶-d⁸ (M^{III}-M^I) sont représentées dans les équations ci-dessous.



Le complexe métallique initial d⁶ ou d⁷ (M^{III} ou M^{II}) est réduit en un complexe d⁸ (M^I) (Eqs. 1,2) qui, en fonction de son pKa et de l'acidité de la solution, peut subir une addition oxydative de l'ion H⁺ et former un hydrure d⁶ (M^{III}L(H⁻)) (Eq. 3). Le complexe hydrure peut alors produire de l'hydrogène selon une réaction du premier ordre par réaction avec un proton (Eq. 4) ou selon une réaction du second d'ordre par réaction avec un équivalent supplémentaire de complexe hydrure (Eq. 5). Enfin si le complexe hydrure n'est pas suffisamment réactif il doit être réduit en M^{II}L(H⁻) (Eq. 6) pour produire de l'hydrogène suivant des réactions similaires à celles décrites pour le complexe hydrure de M^{III} (Eqs. 4,5).

Dans un système photocatalytique, les électrons nécessaires à la formation des hydrures sont apportés *via* un transfert électronique photo-induit depuis un photosensibilisateur (PS). Cette molécule est capable, sous irradiation, d'atteindre un état excité à la fois réducteur et oxydant et est utilisé conjointement à un donneur d'électron sacrificiel permettant de fournir les électrons nécessaires à la catalyse. Les différents systèmes moléculaires existants pour la réduction photo-induite des protons comprennent donc majoritairement un catalyseur (Cat), un photosensibilisateur (PS) et un donneur d'électron sacrificiel (DS). Dans certains cas, un relais d'électron peut également être utilisé et agit comme un médiateur rédox entre le photosensibilisateur et le catalyseur. Le Schéma 3 présente les deux mécanismes possibles pour la production photocatalytique d'hydrogène avec un système à trois composants. Le processus est initié dans tous les cas par l'absorption d'un photon par le PS, conduisant un état excité noté PS*.

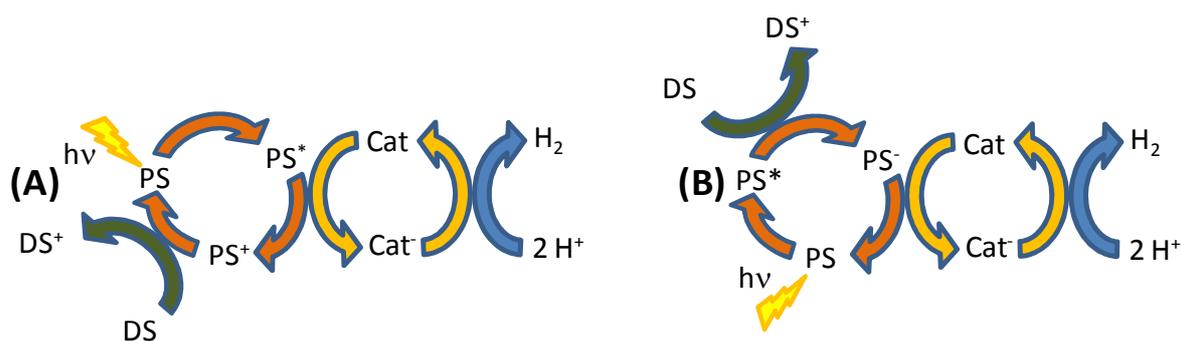


Schéma 3 : Mécanismes oxydatif (A) et réductif (B) dans un système à trois composants (PS = photosensibilisateur, Cat = catalyseur, DS = donneur d'électron sacrificiel) pour la réduction photocatalytique des protons. Il est à noter que ces mécanismes sont simplifiés car la production d'hydrogène requière le transfert de deux électrons, donc l'absorption d'un photon doit se produire deux fois, conduisant à un transfert de deux électrons sur le catalyseur.

Dans le cas du mécanisme oxydatif (Schéma 3(A)), PS* est piégé par un transfert d'électron vers le catalyseur, générant la forme oxydée, PS⁺, qui est alors régénéré dans son état fondamental après réduction par le DS. Le mécanisme réductif (Schéma 3(B)) implique tout d'abord le piégeage de PS* par un transfert d'électron depuis le DS, générant la forme réduite du PS, PS⁻. Un transfert d'électron de PS⁻ vers le catalyseur complète alors le cycle. L'établissement d'un mécanisme par rapport à l'autre dépendra essentiellement des propriétés rédox des différents couples (PS⁺/PS*, PS*/PS⁻, Cat/Cat⁻, DS/DS⁺), et de leurs concentrations relatives. La quasi-totalité de ces systèmes nécessite de réaliser les photolyses sous atmosphère inerte afin d'éviter les réactions parasites entre le PS* et l'oxygène de l'air.

III. Systèmes photocatalytiques homogènes pour la réduction des protons

Les systèmes de production photocatalytique d'hydrogène ont fait l'objet d'un regain d'intérêt considérable au cours de la dernière décennie, l'hydrogène étant désormais considéré comme une source d'énergie potentielle pour l'avenir. Les premiers systèmes photocatalytiques efficaces, décrits dès la fin des années 1970^[9], combinent un photosensibilisateur et un catalyseur de réduction des protons (homogène ou hétérogène), ainsi qu'un donneur d'électrons sacrificiel (couplé ou non avec un médiateur rédox). Ces dernières années, de nombreux systèmes moléculaires homogènes ont été rapportés^[6, 10], plus efficaces en termes de nombre de cycles catalytiques pour la production d'hydrogène. Cependant, pour la plupart, ils opèrent en milieux organiques ou hydro-organiques (5 à 50% d'eau). Parmi ces systèmes, nous trouvons également un certain nombre de systèmes supramoléculaires dans lesquels le catalyseur et le photosensibilisateur sont couplés par une liaison covalente formant une seule molécule appelée également « photocatalyseur ». Globalement, les systèmes moléculaires en

milieu homogène opérant en milieu purement aqueux demeurent rares. Ceci demeure cependant une condition nécessaire à leur utilisation ultérieure dans des dispositifs photo-électrochimiques de dissociation de l'eau. De plus, dans la majorité des cas, ils sont modérément efficaces du fait d'une rapide désactivation du catalyseur et/ou du photosensibilisateur dans l'eau. Le Schéma 4 donne un aperçu des principales familles de catalyseurs, photosensibilisateurs et donneur d'électrons sacrificiel qui ont été utilisées pour la réduction photocatalytique des protons en milieu organique, hydro-organiques ou aqueux. La grande majorité des photosensibilisateurs utilisés sont des complexes polypyridiniques de métaux nobles (ruthénium, iridium, platine), bien que des porphyrines de zinc ou des photosensibilisateurs organiques (éosine, érythrosine) aient été également employés.

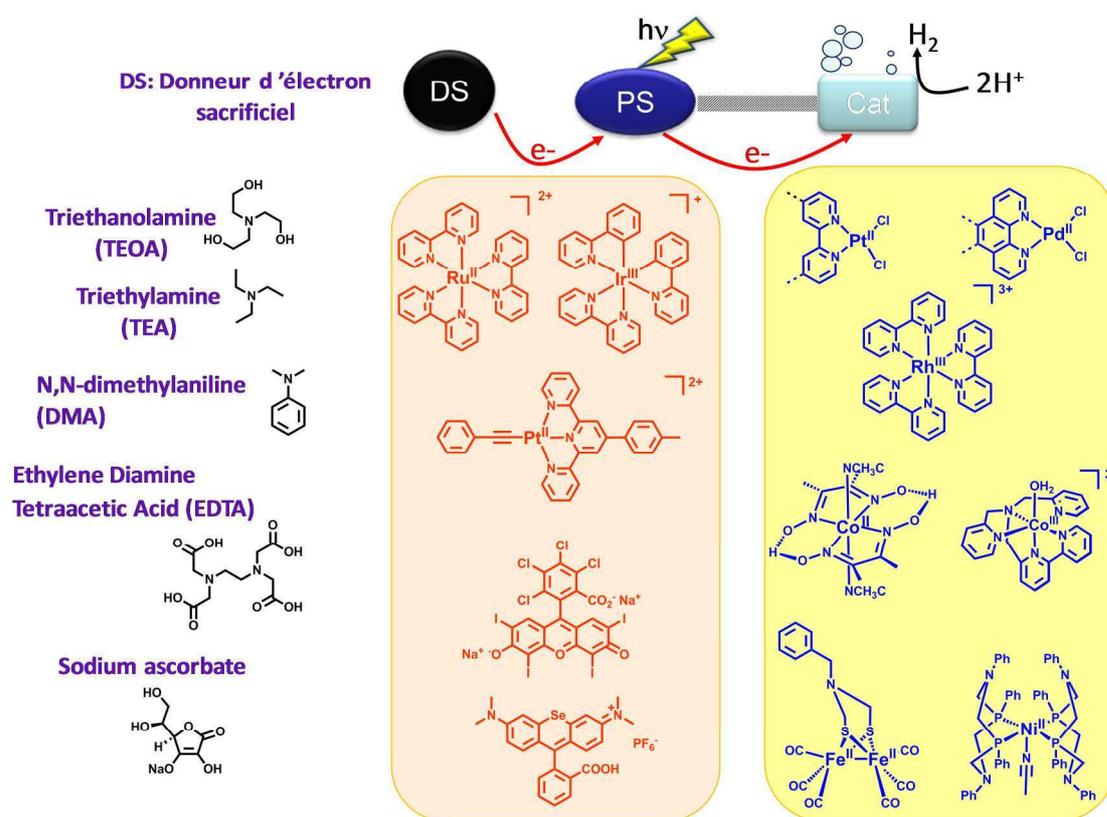


Schéma 4 : Exemple de composants utilisés pour la réduction photocatalytique des protons

Quant aux catalyseurs, ils peuvent se diviser en deux grandes classes : les complexes à base de métaux nobles comme les complexes polypyridiniques de rhodium, platine ou palladium ou à base de métaux non nobles, comme des complexes de cobalt à ligands polypyridiniques ou macrocycliques (cobaloxime), de nickel à ligands phosphine, et de fer à ligands carbonyles et soufrés (modèles d'hydrogénases). Les donneurs d'électrons généralement employés sont des amines tertiaires (triéthanolamine, TEOA, triéthylamine, TEA, diméthylaniline, DMA, ou

éthylène diamine, EDTA). L'ascorbate de sodium (NaHA) est également utilisé, principalement en milieu aqueux. Les schémas d'oxydation irréversible de ces donneurs d'électrons sacrificiels seront explicités plus en détail dans les chapitres II et III.

Les systèmes moléculaires pour la production photocatalytiques d'hydrogène actifs en milieux organiques et hydro-organiques qui ont été largement décrits dans un grand nombre de revues récentes ne seront pas davantage détaillés ici^[2, 6, 11]. Dans le paragraphe suivant nous nous focaliserons uniquement sur la description détaillée des systèmes moléculaires de la littérature qui ont été développés en milieu purement aqueux.

IV. Systèmes photocatalytiques homogènes pour la réduction des protons en milieu purement aqueux

Ces systèmes seront classés en fonction de la nature des métaux du centre catalytique : les complexes à base de rhodium, d'iridium et de palladium dans un premier temps, puis les complexes de platine, et enfin, les complexes de cobalt. Les photosensibilisateurs employés en combinaison avec ces différents catalyseurs sont présentés sur le Schéma 5.

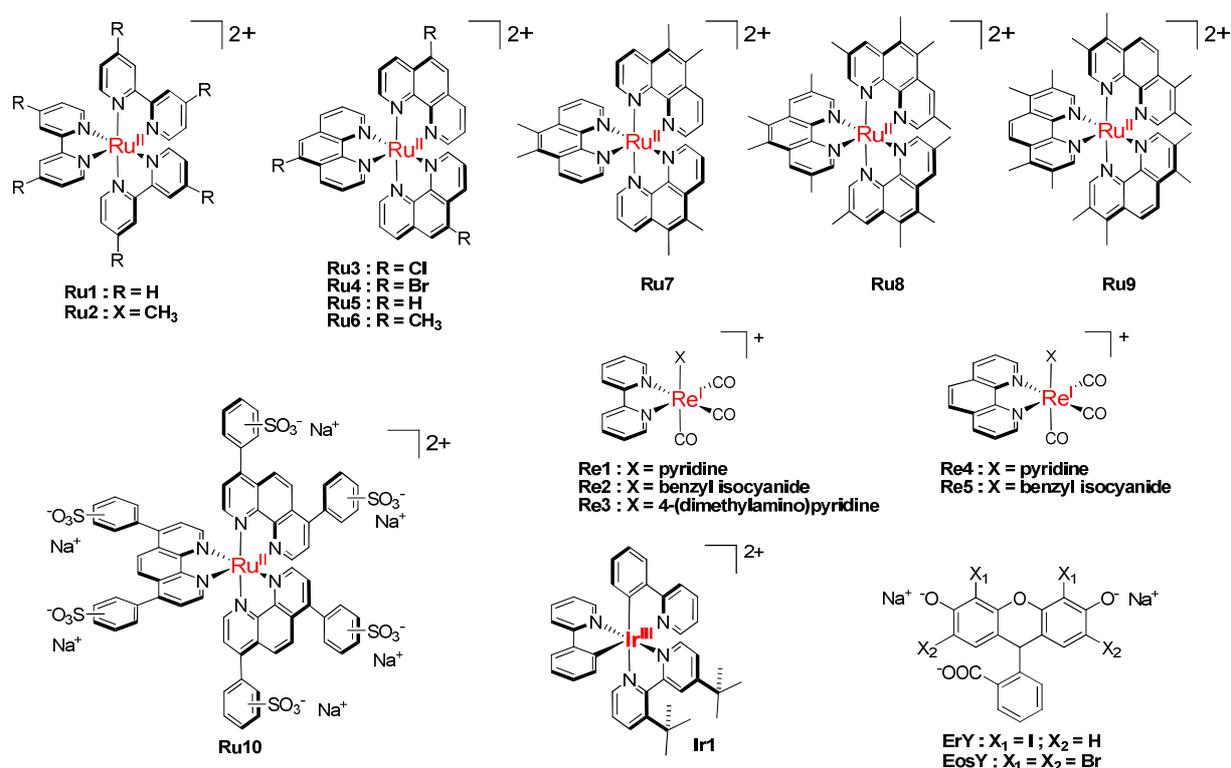


Schéma 5 : Structures des photosensibilisateurs utilisés dans les systèmes photocatalytiques en milieu purement aqueux.

Comme, nous allons le voir, la plupart de ces systèmes photocatalytiques reposent sur l'utilisation de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**Ru1**) comme photosensibilisateur.

IV.1. Systèmes utilisant un catalyseur de rhodium, d'iridium ou de palladium

Le Schéma 6 rassemble les différents types de catalyseurs à base de Rh, Ir, et Pd décrits dans cette sous-partie et le Tableau 1 les performances photocatalytiques de ces systèmes. Les systèmes impliquant un mécanisme oxydatif (Schéma 3(A)) seront tout d'abord présentés par ordre chronologique puis nous aborderons ceux qui fonctionnent via un mécanisme réductif.

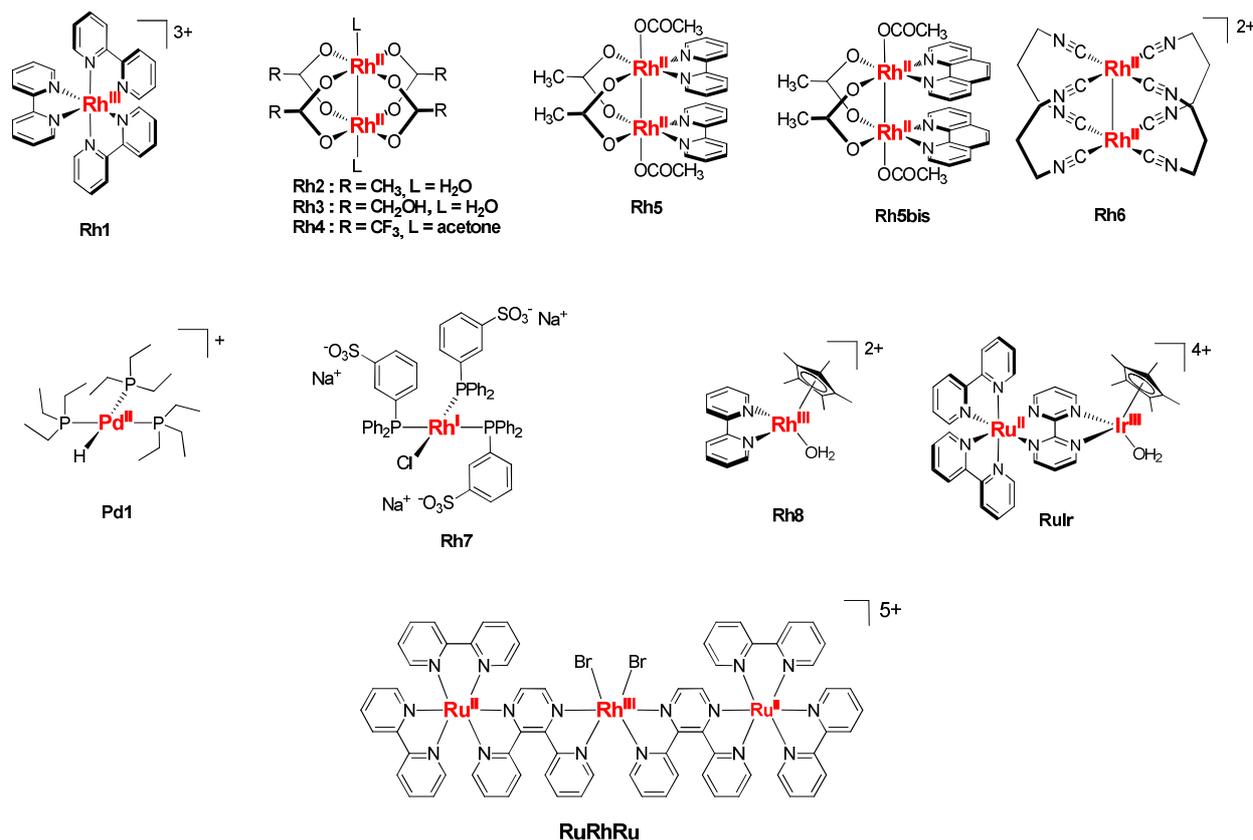


Schéma 6 : Structures des catalyseurs à base de Rh, Ir et Pd.

Tableau 1 : Récapitulatifs des performances et des conditions photocatalytiques dans l'eau pure, des différents systèmes multi-composants utilisant des catalyseurs de Rh, d'Ir et de Pd.

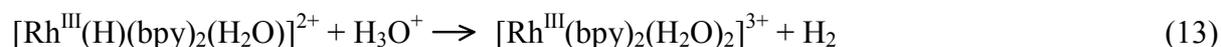
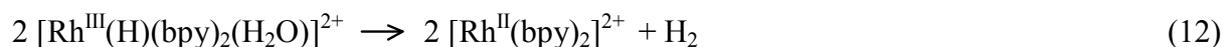
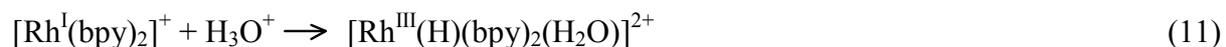
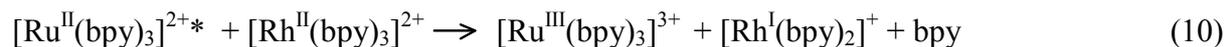
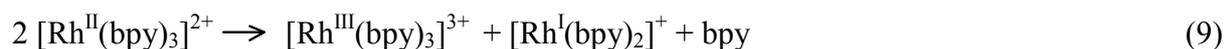
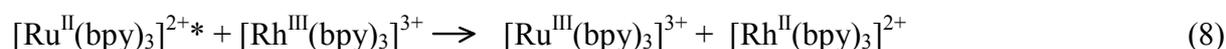
PS (conc en mol.L ⁻¹)	Cat (conc. en mol.L ⁻¹)	Ratio PS/Cat	Donneur (conc. en mol.L ⁻¹)	pH/acide utilisé (conc. en mol.L ⁻¹)	Φ_{H_2} (λ , nm)	TON _{Cat} (temps)	TOF _{Cat} (mL.h ⁻¹)	Source d'irradiation	VH ₂ (mL) ^a	ref
Ru1 (9,1x10 ⁻⁴)	Rh1 (1,95x10 ⁻³) + L1 (3,1x10 ⁻³)	1:2,2	TEOA (0,42)	7,0/H ₂ SO ₄	nd	nd	0,18	Lampe halogène $\lambda > 400$ nm	nd	[9e]
Ru1 (4,4x10 ⁻⁴)	Rh1 (1,56x10 ⁻³)	1:3,5	EDTA (0,2)	5,2/H ₂ SO ₄	nd	6 (3h)	1	Lampe halogène $\lambda > 400$ nm	2,66 (3h)	[9e]
Ru1 (4x10 ⁻⁵)	Rh2^b (1x10 ⁻⁴)	1:2,5	EDTA (0,03)	5,0/tampon acétate (0,1)	nd	4,0 (5h)	nd	Lampe Xe	0,178	[12]
Ru1 (4x10 ⁻⁵)	Rh3^b (1x10 ⁻⁴)	1:2,5	EDTA (0,03)	5,0/tampon acétate (0,1)	nd	4,5 (5h)	nd	Lampe Xe	0,201	[12]
Ru1 (4x10 ⁻⁵)	Rh4^b (1x10 ⁻⁴)	1:2,5	EDTA (0,03)	5,0/tampon acétate (0,1)	nd	2,3 (5h)	nd	Lampe Xe	0,104	[12]
Ru1 (4x10 ⁻⁵)	Rh5^b (1x10 ⁻⁴)	1:2,5	EDTA (0,03)	5,0/tampon acétate (0,1)	nd	1,9 (5h)	nd	Lampe Xe	0,086	[12]
Ru1 (4x10 ⁻⁵)	Rh6^b (1x10 ⁻⁴)	1:2,5	EDTA (0,03)	5,0/tampon acétate (0,1)	nd	0,09 (5h)	nd	Lampe Xe	0,004	[12]
Ir1 (5x10 ⁻⁵)	Rh5bis (5x10 ⁻⁵)	1:1	TEA (0,6)	nd	nd	3,3 (20h)	nd	Soleil artificiel $\lambda > 350$ nm	nd	[13]
Ru1 (6,7x10 ⁻⁷)	Pd1 (5,8x10 ⁻⁵)	1 :86	AH ₂ (3,5x10 ⁻³)	4,6/tampon phosphate	0,002	1,6 (24h)	0,2	Lampe Xe	1,2	[14]
Ru1 (1,9x10 ⁻⁴)	Rh7 (1,9x10 ⁻⁴)	1:1	NaAH	5,0/H ₂ A (0,1) ajusté avec NaOH	0,3	≈1000	12	Lampe de projecteur $\lambda > 408$ nm	nd	[15]
Ru1 (6,67x10 ⁻⁴)	Rh7 (1,67x10 ⁻⁴)	4:1	NaAH (0,115)	4,5/H ₂ A (0,52)	nd	>2000 (4h)	nd	Lampe W- halogène $\lambda > 400$ nm	16,6	[16]
Ru1 (2x10 ⁻³)	Rh8 (1x10 ⁻³)	2:1	NaAH (0,3)	4,0/H ₂ A (0,8)	0,002 (450)	100 (3h)	nd	Lampe Xe $\lambda > 430$ nm	nd	[17]
Ru1 (2x10 ⁻³)	RuIr (1x10 ⁻⁴)	20:1	NaAH (0,3)	4,0/H ₂ A (0,8)	0,015 (450)	420 (2h)	nd	Lampe Xe $\lambda > 430$ nm	nd	[17]
-	RuRhRu (6,5x10 ⁻⁵)	-	TEOA	9,8	nd	1,0 (4h)	nd	DEL $\lambda = 470$ nm	0,66	[18]
-	RuRhRu (6,5x10 ⁻⁵)	-	TEOA	7,9/CF ₃ SO ₃ H	nd	1,3 (4h)	nd	DEL $\lambda = 470$ nm	0,84	[18]
-	RuRhRu (6,5x10 ⁻⁵)	-	TEOA	7,9/HBr	nd	2,6 (4h)	nd	DEL $\lambda = 470$ nm	1,64	[18]
-	RuRhRu (6,5x10 ⁻⁵)	-	TEOA	7,9/H ₃ PO ₄	nd	2,9 (4h)	nd	DEL $\lambda = 470$ nm	1,84	[18]

^a VH₂ (mL) recalculée pour 10 mL de solution catalytique^b Dans ces systèmes photocatalytiques, un relais d'électrons, le méthyl viologène (MV²⁺) est ajouté à la concentration de 2x10⁻³ mol.L⁻¹.

nd : non déterminé

IV.1.a. Système **Ru1/Rh1**/EDTA ou TEOA

Lehn, Sauvage et coll.^[9e] ont décrit en 1979 l'un des premiers systèmes de réduction des protons en milieu purement aqueux, constitué du photosensibilisateur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**Ru1**), du catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (**Rh1**) et de TEOA ou EDTA comme donneurs d'électron sacrificiel (Schéma 5 et Schéma 6; Tableau 1). L'irradiation en lumière visible de ces systèmes ne produit qu'une quantité très faible d'hydrogène. Un nombre de cycle catalytique égale à 6 par molécule de catalyseur (noté TON_{Cat} ($\text{TON} = \text{Turn Over Number}$)) est obtenu dans le meilleur des cas avec EDTA à pH 5,2. A pH 7,0 avec TEOA, l'activité est quasiment nulle. Le mécanisme de production d'hydrogène proposé avec EDTA est résumé par les équations suivantes :

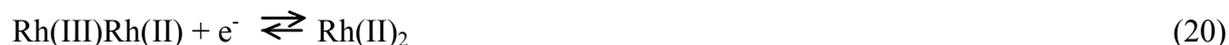
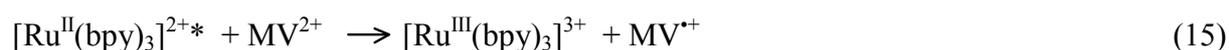


Suite à l'excitation par irradiation de **Ru1** (Eq. 7), l'espèce $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ générée réagit directement avec $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ pour donner les complexes $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ et $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Eq. 8). $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ est alors réduit par EDTA pour régénérer **Ru1** (Eq. 14). Dans ce système, la voie de piégeage de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ est donc oxydative. Le même mécanisme peut-être proposé pour TEOA. Comme nous l'avons explicité dans la seconde partie de cette introduction, les complexes susceptibles de réagir avec un proton pour former un hydrure doivent posséder un centre métallique d^8 . Après le premier transfert électronique depuis le photosensibilisateur, le centre métallique du catalyseur est sous la forme Rh(II) (d^7) et doit donc subir une réduction supplémentaire. Deux voies sont possibles pour la formation du Rh(I) : la première est la dismutation de deux équivalents de $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Eq. 9), la seconde est un transfert électronique supplémentaire depuis le photosensibilisateur excité (Eq. 10). Il faut noter que la seconde réduction du rhodium est accompagnée de la décoordination d'un ligand bpy pour former le complexe rhodium(I), $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{bpy})_2]^+$, plan carré. Celui-ci peut alors

réagir avec H_3O^+ et donner le complexe hydrure $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (Eq. 11). Cet hydrure peut libérer l'hydrogène selon deux mécanismes différents, soit par réaction avec un équivalent supplémentaire de H_3O^+ (Eq. 12), soit par réaction avec un autre complexe hydrure (Eq. 13). Enfin, il a été montré, avec TEOA, que l'ajout d'un colloïde de platine à la solution photocatalytique permet d'augmenter de manière importante l'activité du système (10,8 $\text{TON}\cdot\text{h}^{-1}$). Le complexe de rhodium jouant essentiellement le rôle de relais d'électrons, la catalyse est alors en grande partie hétérogène.

IV.1.b. Systèmes **Ru1**/complexes binucléaires de rhodium/ MV^{2+} /EDTA

Plus récemment, Sakai et coll.^[12] ont développé une série de complexes binucléaires de rhodium(II) à liaison métal-métal ($\text{Rh}(\text{II})_2$) (complexes **Rh2-Rh6**, Schéma 6 et Tableau 1) qui ont été utilisés dans des systèmes photocatalytiques similaires à ceux de Sauvage. Cependant, dans ces systèmes, en plus du photosensibilisateur **Ru1** et du donneur d'électron EDTA, la présence d'un relais d'électrons, le méthyl-viologène (MV^{2+}), est nécessaire à la production d'hydrogène. Ce relais d'électrons permet le transfert d'électrons depuis l'état excité du photosensibilisateur vers le catalyseur. En effet, dans ces systèmes à quatre composants, **Ru1** (4×10^{-5} M)/ $\text{Rh}(\text{II})_2$ (1×10^{-4} M)/ MV^{2+} (2×10^{-3} M)/EDTA (3×10^{-4} M) à pH 5,0 (tampon acétate 0,1 M), l'état excité du photosensibilisateur est piégé de manière oxydative par MV^{2+} , présent en large excès par rapport aux trois autres constituants, (Eq. 15) puis son état initial est régénéré par réaction avec EDTA (Eq. 31).



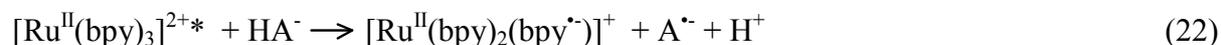
Le radical viologène MV^{*+} peut alors réduire le dimer $\text{Rh}(\text{II})_2$ pour former un complexe à valence mixte $\text{Rh}(\text{I})\text{Rh}(\text{II})$ (Eq. 16). Le centre $\text{Rh}(\text{I})$ d^8 se protone en milieu acide pour former un hydrure $\text{H-Rh}(\text{III})\text{Rh}(\text{II})$ (Eq. 17). L'hydrogène est ensuite libéré par réaction avec un proton ou un équivalent de complexe hydrure supplémentaire (Eqs. 18 et 19, respectivement). Il faut souligner que les réactions décrites dans les équations 16 et 17 peuvent être concertées

sous la forme d'une réaction de type PCET (Proton Coupled Electron Transfert), où la réaction de transfert d'électrons est couplée à la protonation du catalyseur.

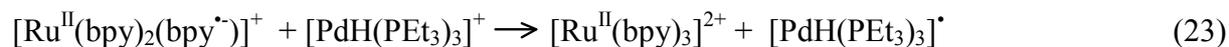
Du point de vue de l'activité catalytique, ces complexes binucléaires de Rh(II) sont très peu efficaces ; la meilleure activité catalytique de 4,5 TON_{Cat} ayant été obtenues avec **Rh3**. Cette faible production d'hydrogène par des systèmes photocatalytiques utilisant des complexes binucléaire de Rh(II) comme catalyseurs a été confirmée très récemment par une étude de Wang et col.^[13]. Le système utilise un analogue de **Rh5**, **Rh5bis** (Schéma 6), où les ligands bipyridines ont été remplacés par des ligands phénanthroline, associé à un photosensibilisateur d'iridium cyclométallé (**Ir1**) (Schéma 5) et à TEA. En solution aqueuse pure, le maximum d'activité obtenu est de 3,3 TON_{Cat} (Tableau 1).

IV.1.c. Système **Ru1/Pd1/HA⁻/H₂A**

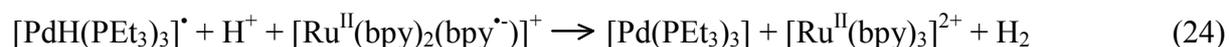
En 1984, Fisher et Cole-Hamilton^[14] ont réussi à produire de l'hydrogène par irradiation d'une solution à pH 4,6 de **Ru1** ($6,5 \times 10^{-7}$ M) et d'acide ascorbique (H₂A) ($3,5 \times 10^{-3}$ M) contenant un catalyseur de palladium [PdH(PEt₃)₃]⁺ (**Pd1**, Schéma 6) ($5,8 \times 10^{-5}$ M). La production d'hydrogène est très faible, 1,6 TON_{Cat} et elle est associée à un rendement quantique maximal de l'ordre de 0,002% (Tableau 1).



Une fois le complexe de ruthénium réduit par HA⁻ (Eq. 22), il peut transférer un électron vers le catalyseur et former l'espèce radicalaire [PdH(PEt₃)₃][•] tout en retournant à son état initial (Eq. 23).



Pour libérer l'hydrogène le complexe [PdH(PEt₃)₃][•] peut alors réagir avec un proton et [Ru^{II}(bpy)₂(bpy[•])]⁺ (Eq. 24).



Une seconde voie possible implique la formation d'un dimère de palladium à pont dihydrure qui peut alors libérer H₂ (Eqs. 25 et 26).

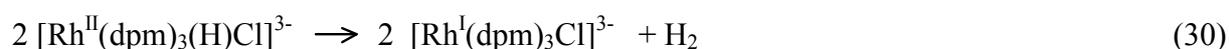
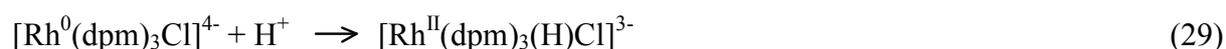


L'espèce initiale $[\text{PdH}(\text{PEt}_3)_3]^+$ est régénérée par la réaction du complexe $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_3]$, formé à la libération de l'hydrogène, avec un proton (Eq. 27).



IV.1.d. Système **Ru1/Rh7/AH⁻/H₂A**

Le premier système photocatalytique rapporté comme étant très actif pour la réduction des protons en milieu purement aqueux a été décrit par Oishi^[15] en 1987. Le catalyseur utilisé est un catalyseur de Wilkinson $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpm})_3\text{Cl}]^{3-}$ (**Rh7**, Schéma 6) (dpm = diphenylphosphinobenzene-m-sulphonate) rendu hydrosoluble par l'introduction de fonctions sulfonates sur les ligands phenylphosphine. Cette classe de catalyseur est initialement connue pour ses propriétés d'hydrogénation de composés organique *via* la formation d'hydrure de rhodium(III)^[19]. Le catalyseur **Rh7** ($1,9 \times 10^{-4}$ M) associé à **Ru1** ($1,9 \times 10^{-4}$ M) dans un tampon $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (0,1 M, pH 5,0) réalise plus de 1000 TON en 45 minutes sous irradiation visible (Tableau 1). En 1994 Bauer et al.^[16] ont réétudié ce système et ont montré que la production d'hydrogène pouvait atteindre plus de 2000 TON_{Cat} à pH 4,5 en présence d'oxygène. Comme dans l'exemple de Fisher et al. (paragraphe précédent), la voie de piégeage du photosensibilisateur est réductrice (Eqs. 7 et 22). Le complexe initial de rhodium(I) n'étant pas suffisamment réactif pour former un hydrure, et doit subir une réduction préalable à sa réaction avec un proton (Eqs. 28 et 29). La libération de l'hydrogène se déroule ensuite selon un mécanisme bimoléculaire entre deux intermédiaires hydrures (Eq. 30).



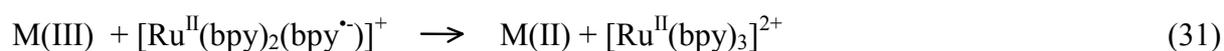
Un aspect très intéressant du travail d'Oishi est l'étude des performances catalytiques du système en fonction du pH (de 2 à 6) qui sont gouvernées par le ratio de concentration entre l'ascorbate de sodium (HA^- , donneur d'électron) et l'acide ascorbique (H_2A , donneur de protons) ($\text{pK}_a = 4,0$) (voir Chapitre 3). A pH élevé, la forme AH^- prédomine en solution rendant le piégeage réductif du photosensibilisateur très efficace, mais la faible concentration en H_3O^+ limite la réactivité du catalyseur. A faible pH la forme H_2A prédomine en solution et procure une concentration importante en H_3O^+ permettant une réactivité importante du catalyseur, cependant la quantité réduite en donneur d'électrons ralentit le piégeage réductif de **PS1** et donc la régénération du catalyseur. Ce compromis entre la réactivité du catalyseur

et l'efficacité du transfert électronique photo-induit est souvent un facteur qui limite l'efficacité des systèmes photocatalytiques de réduction des protons.

IV.1.e. Systèmes **Ru1/Rh8/AH⁻/H₂A** et **Ru1/RuIr/AH⁻/H₂A**

Parallèlement à ce travail de thèse, Fukuzumi et coll.^[17] ont rapporté en 2011 deux nouveaux systèmes photocatalytiques similaires à celui de Oishi, utilisant **Ru1** et un tampon NaHA/H₂A comme donneur d'électrons et de protons, et comme catalyseur le complexe de rhodium [Rh^{III}(bpy)Cp*(H₂O)]SO₄ (**Rh8**, Cp* = η⁵-C₅Me₅, Schéma 6) ou un complexe dinucléaire ruthénium/iridium, [Ir^{III}(Cp*)(H₂O)(bpm)Ru^{II}(bpy)₂](SO₄)₂ (**IrRu**, bpm = 2,2'-bipyrimidine, Schéma 6). L'efficacité maximale de ces systèmes est obtenue à pH 3,6.

L'activité de ces deux systèmes, est assez intéressante puisque 100 TON_{Cat} sont obtenus en trois heures d'irradiation pour une solution contenant **Ru1** (2x10⁻³ M)/**Rh8** (1x10⁻³ M)/ HA⁻ (0,3 M)/H₂A(0,8 M) et jusqu'à 420 TON_{Cat} sont réalisés en deux heures avec le système **Ru1** (2x10⁻³ M)/**RuIr** (1x10⁻⁴ M)/ HA⁻ (0,3 M)/H₂A (0,8 M) (Tableau 1). Il est à noter que, pour le second système, la présence de **Ru1** est nécessaire à l'activité catalytique malgré la présence d'un motif ruthénium-tris diimine au sein de la molécule. Le mécanisme de libération proposé par Fukuzumi et coll. pour les deux types de complexes utilisés correspond à un piégeage réductif du photosensibilisateur excité par HA⁻ (Eqs. 7 et 22). Les centres métalliques Rh(III) et Ir(III) (M(III)) subissent une réduction monoélectronique par [Ru^{II}(bpy)₂(bpy^{•-})]⁺ pour former des complexes de Rh(II) et Ir(II) (M(II) ; Eq. 31) qui vont alors se dismuter pour donner Rh(I) et Ir(I) (M(I) ; Eq. 32).



Les complexes M(I) d⁸ se protonent alors pour former des hydrures (Eq. 3) qui réagissent avec un proton supplémentaire et libèrent H₂ (Eq. 4). Un autre aspect important de ce travail est la mise en évidence de l'intermédiaire Rh(II) qui a pu être observé grâce à une étude du système par spectroscopie d'absorption transitoire.

IV.1.f. Système **RuRhRu/TEOA**

Brewer et coll.^[18] ont décrit en 2009 un complexe polynucléaire possédant deux centres Ru(II) photoactifs et un centre Rh(III) catalytique (**RuRhRu**, Schéma 6). Bien que ce type de complexes soit parmi les photocatalyseurs les plus efficaces en milieu hydro-organique, ils

perdent quasi-totalement leur activité en milieu purement aqueux (voir chapitre IV). En effet, une photolyse à 470 nm dans l'eau à un pH compris entre 9,8 et 7,9 contenant TEOA (1.5 M) et **RuRhRu** ($6,5 \times 10^{-5}$ M) produisent des quantités d'hydrogène très faibles correspondant à des TON_{Cat} de 1,0 à 2,9 (Tableau 1). Le mécanisme précis de dégagement d'hydrogène dans l'eau n'a pas été élucidé, cependant, selon les auteurs, la première étape est le piégeage réductif d'une sous-unité Ru(II) par TEOA (équivalent à celui de **Ru1*** par AH⁻ Eqs. 7 et 22). Il s'en suit un premier transfert d'électron vers le catalyseur pour former Rh(II) puis un deuxième pour former Rh(I). Rh(I) peut alors réagir pour libérer H₂ selon les équations 3-5.

IV.2. *Systèmes utilisant un catalyseur de platine*

Le groupe de Ken Sakai est probablement le groupe le plus prolifique de la littérature concernant le développement de systèmes photocatalytiques de réduction des protons en milieu purement aqueux. Ce groupe a en effet rapporté, en parallèle des systèmes basés sur les complexes binucléaires de rhodium décrits précédemment, près de cinquante systèmes impliquant majoritairement des complexes mono et binucléaire de platine comme catalyseurs. Si un grand nombre de catalyseur ont été utilisés à différentes concentrations, les autres composants du système sont toujours identiques et similaires à celles des complexes binucléaires de Rh(II): le photosensibilisateur, **Ru1**, à la concentration de 4×10^{-5} M et associé au donneur d'électrons EDTA à 3×10^{-2} M et au relai d'électron methylviologène à 2×10^{-3} M dans une solution purement aqueuse tamponné à pH 5,0 (tampon acétate 0,1 M). Certains de ces complexes possédant des ligands substitués par des groupements accepteurs d'électron (pyridinium ou méthylviologène) ont également été étudiés en l'absence de MV²⁺. Les performances photocatalytiques de l'ensemble de ces systèmes sont rassemblées dans le Tableau 2 et le tableau 3.

Tableau 2 : Récapitulatifs des conditions et des performances photocatalytiques dans l'eau pure, de différents systèmes multi-composants utilisant des catalyseurs de Pt sous irradiation d'une lampe Xe, à pH = 5,0 dans un tampon acétate (0,1M) en présence de EDTA (0,03 mol.L⁻¹).

PS (4x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹)	Cat (conc. en mol.L ⁻¹)	Média- teur rédox (2x10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	ØH ₂ (λ, nm)	TON _{Cat} (temps)	TOF _{Cat} (mL.min ⁻¹)	Source d'irradiation	VH ₂ (mL) ^a	ref
Ru1	Pt1 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,10	nd	nd	λ > 350 nm	1,9 (18h)	[20]
Ru1	Pt2 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,31	nd	nd	λ > 350 nm	2,2 (5h)	[20]
Ru1	Pt2 (5x10 ⁻⁵)	MV ²⁺	0,25	100,9(5h)	17,5x10 ⁻³	λ > 350 nm	2,26 (5h)	[21]
Ru1	Pt3 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,25	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt4 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,13	nd	nd	λ > 350 nm	0,6 (18h)	[20]
Ru1	Pt5 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,23	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt6 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,20	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt7 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,14	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt8 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,002	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt9 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,01	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt9 (4x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,02	nd	1,5 x10 ⁻³	λ > 350 nm	0,13	[21]
Ru1	Pt10 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt11 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,02	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt11 (4x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,019	nd	1,4x10 ⁻³	λ > 350 nm	0,05	[21]
Ru1	Pt12 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt13 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt14 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,043	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt15 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,2	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt15 (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,2	37,1	14,1x10 ⁻³	λ > 350 nm	0,83 (5h)	[21]
Ru1	Pt16 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,24	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt16 (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,24	nd	16,9x10 ⁻³	λ > 350 nm	1,18 (5h)	[21]
Ru1	Pt17 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,22	nd	14,9x10 ⁻³	λ > 350 nm	0,93 (5h)	[20-21]
Ru1	Pt18 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,17	28,6 (5h)	11,9x10 ⁻³	λ > 350 nm	0,64 (5h)	[20-21]
Ru1	Pt19 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,029	8,9 (5h)	2,0x10 ⁻³	λ > 350 nm	0,21 (5h)	[20-21]
Ru1	Pt20 (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,26	69,2(5h)	18,3x10 ⁻³	λ > 350 nm	1,55 (5h)	[22]
	+							
	NaCl (2x10 ⁻³)							
Ru1	Pt21 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,024	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt21 (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,024	nd	1,8x10 ⁻³	λ > 350 nm	0,14 (5h)	[21]
Ru1	Pt21 (4x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	nd	nd	λ > 350 nm	0,27 (3h)	[23]
-	Pt21 (4x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	nd	nd	λ > 350 nm	0,31 (3h)	[23]
-	Pt21 (4x10 ⁻⁴)	-	nd	nd	nd	λ > 350 nm	0,22 (3h)	[23]
-	Pt21 (1x10 ⁻⁴)	-	nd	nd	nd	λ > 350 nm	0,01	[24]
-	Pt22A (1x10 ⁻⁴)	-	nd	nd	nd	λ > 350 nm	0,1	[24]
Ru1	Pt23A (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	Similaire à Pt20	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt24A (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	Similaire à Pt20	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt25A (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	Traces	nd	λ > 350 nm	nd	[20]
Ru1	Pt26A (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,37	nd	nd	λ > 350 nm	1,1 (1h)	[20]
Ru1	Pt26A (2x10 ⁻⁴)	-	nd	nd	nd	λ > 350 nm	0,45 (1h)	[20]
Ru1	Pt27A (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,24	nd	nd	λ > 350 nm	0,7 (1h)	[20]
Ru1	Pt27A (2x10 ⁻⁴)	-	nd	nd	nd	λ > 350 nm	0,25 (1h)	[20]
Ru1	Pt28A (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,22	nd	nd	λ > 350 nm	0,55 (1h)	[20]
Ru1	Pt29A (2x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	0,1	nd	nd	λ > 350 nm	nd	[20]

^a VH₂ (mL) recalculée pour 10 mL de solution catalytique ; nd : non déterminé

Tableau 3 : Récapitulatifs des conditions et des performances photocatalytiques dans l'eau pure, de différents systèmes multi-composants utilisant des catalyseurs de Pt et des photocatalyseurs de Ru et Pt sous irradiation d'une lampe Xe, à pH = 5,0 dans un tampon acétate (0,1M) en présence de EDTA (0,03 mol.L⁻¹).

PS (4x10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹)	Cat (conc. en mol.L ⁻¹)	Média- teur rédox (2x10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	ØH ₂ (λ, nm)	TON _{Cat} (temps)	TOF _{Cat} (mL.min ⁻¹)	Source d'irradiation	VH ₂ (mL) ^a	ref
Ru1	Pt30A (1x10 ⁻⁴)	-	nd	8,5 (3h)	1,62x10 ⁻³	λ > 350 nm	nd	[25]
Ru1	Pt30A (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	31 (3h)	8,72x10 ⁻³	λ > 350 nm	nd	[25]
Ru1	Pt31A (1x10 ⁻⁴)	-	nd	2,2 (3h)	4,42x10 ⁻⁴	λ > 350 nm	nd	[25]
Ru1	Pt31A (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	1,1 (3h)	4,93x10 ⁻⁴	λ > 350 nm	nd	[25]
Ru1	Pt32A (1x10 ⁻⁴)	-	nd	1,7 (3h)	2,83x10 ⁻⁴	λ > 350 nm	nd	[25]
Ru1	Pt32A (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	0,65 (3h)	2,03x10 ⁻⁴	λ > 350 nm	nd	[25]
Ru1	Pt33 (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	8,5 (3h)	1,37x10 ⁻³	λ > 350 nm	nd	[25]
Ru1	Pt34 (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	3,3 (3h)	9,20x10 ⁻⁴	λ > 350 nm	nd	[25]
Ru1	Pt35 (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	46 (3h)	8,89x10 ⁻³	λ > 350 nm	nd	[25]
Ru1	Pt36 (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	34 (3h)	9,15x10 ⁻³	λ > 350 nm	nd	[25]
-	RuPt1 (1x10 ⁻⁴)	-	nd	4,8 (5h)	nd	550>λ>240 nm	0,065(10 h)	[21]
-	RuPt2 (1x10 ⁻⁴)	-	nd	2 (5h)	nd	550>λ>240 nm	nd	[26]
-	RuPt3 (1x10 ⁻⁴)	-	nd	Inactive	nd	550>λ>240 nm	nd	[26]
-	RuPt4 (1x10 ⁻⁴)	-	nd	2 (3h)	nd	λ > 350 nm	nd	[27]
-	RuPt5 (1x10 ⁻⁴)	-	nd	Inactive	nd	λ > 350 nm	nd	[21]
Ru1	RuPt5 (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	nd	nd	λ > 350 nm	0,2 (7h)	[21]
-	RuPt6 (1x10 ⁻⁴)	-	nd	Inactive	nd	λ > 350 nm	nd	[21]
Ru1	RuPt6 (1x10 ⁻⁴)	MV ²⁺	nd	nd	nd	λ > 350 nm	0,45 (7h)	[21]

^aVH₂ (mL) recalculée pour 10 mL de solution catalytique ; nd : non déterminé

IV.2.a. Activités des complexes binucléaires de platine à pont amidate, hydroxo et pyrazolate

Suite à la découverte en 1986 des propriétés de réduction des protons d'un complexe binucléaire de platine à ponts amidate (**Pt1**, Schéma 7) par Matsumoto et coll.^[28], le groupe de Sakai a travaillé au développement une série de complexes de platine conservant ces motifs^[20] (**Pt2-Pt6**, Schéma 7). Incorporés à une concentration de 2x10⁻⁴ M au système photocatalytique décrit plus haut, ces différents complexes permettent d'atteindre des rendements quantiques de production d'hydrogène très élevés, allant de 10 % pour **Pt1** jusqu'à 31 % pour **Pt2** (Tableau 2). Le complexe **Pt2** a été réétudié dans une étude ultérieure^[21] à une concentration moins élevée de 5x10⁻⁵ M et le rendement quantique de production d'hydrogène obtenu a été corrigé à 25 %. Dans cette étude des valeurs de TON_{Cat} et TOF_{Cat} ont également été calculées, à 100,9 et 17,5x10⁻³ mL.min⁻¹ respectivement et en font l'un des systèmes les plus efficaces jamais décrit pour des catalyseurs de platine. Par ailleurs, les potentiels rédox des différents catalyseurs **Pt1-Pt6** ont été mesurés et n'ont aucune corrélation avec leurs activités catalytiques.

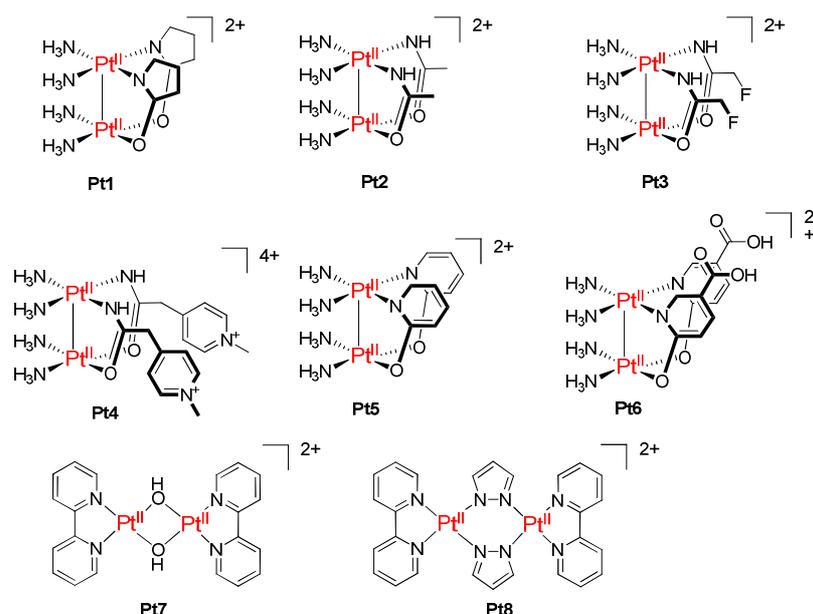


Schéma 7 : Structures des catalyseurs à base de complexes binucléaires de Pt

Les facteurs déterminants de l'activité catalytique sont, d'après les auteurs, la distance et la force d'interaction entre les deux orbitales d_{z^2} des atomes de platine, impliquées dans le processus d'activation des protons. Plus la distance est faible et/ou plus l'interaction est forte, et plus l'activité catalytique est élevée. Afin de confirmer cette hypothèse deux autres complexes binucléaires de platine à pont hydroxo (**Pt7**) et pyrazolate (**Pt8**) ont été utilisés en photocatalyse (Schéma 7). Le complexe **Pt7** possède une longueur de liaison Pt-Pt du même ordre de grandeur que le complexe à pont amidate et montre une activité similaire à la série de complexes **Pt1-Pt6** (Tableau 2). A contrario, le complexe **Pt8**, avec une distance Pt-Pt relativement plus longue n'est quasiment pas actif. Le mécanisme de formation d'hydrogène par ces systèmes photocatalytiques, similaire à celui décrit pour les binucléaires de rhodium (Eqs. 15-21), ne sera pas détaillé ici.

IV.2.b. Activités des complexes mononucléaires de platine

Le rôle prépondérant de l'orbital d_{z^2} du platine dans la réaction de réduction des protons en hydrogène a également été confirmé par l'étude d'une série de complexes de platine mononucléaires^[20-21] (**Pt9-Pt21**, Schéma 8). Les complexes **Pt9-Pt14** ne possédant aucun ligand chloro, ne montrent quasiment aucune activité ($\Phi_{H_2} < 4,3\%$, Tableau 2) tandis que les complexes à ligands chloro (**Pt15-18**, **Pt20**), à l'exception des complexes **Pt19** et **Pt21** ($\Phi_{H_2} < 3\%$, Tableau 2), possèdent des activités proches de celles des binucléaires de platine décrits précédemment ($\Phi_{H_2} \approx 20\%$). Cette différence est expliquée par l'augmentation du niveau

d'énergie de l'orbital d_{z^2} due aux ions chlorures mais également par l'augmentation de la nucléophilie du platine due à la présence de ligands anioniques.

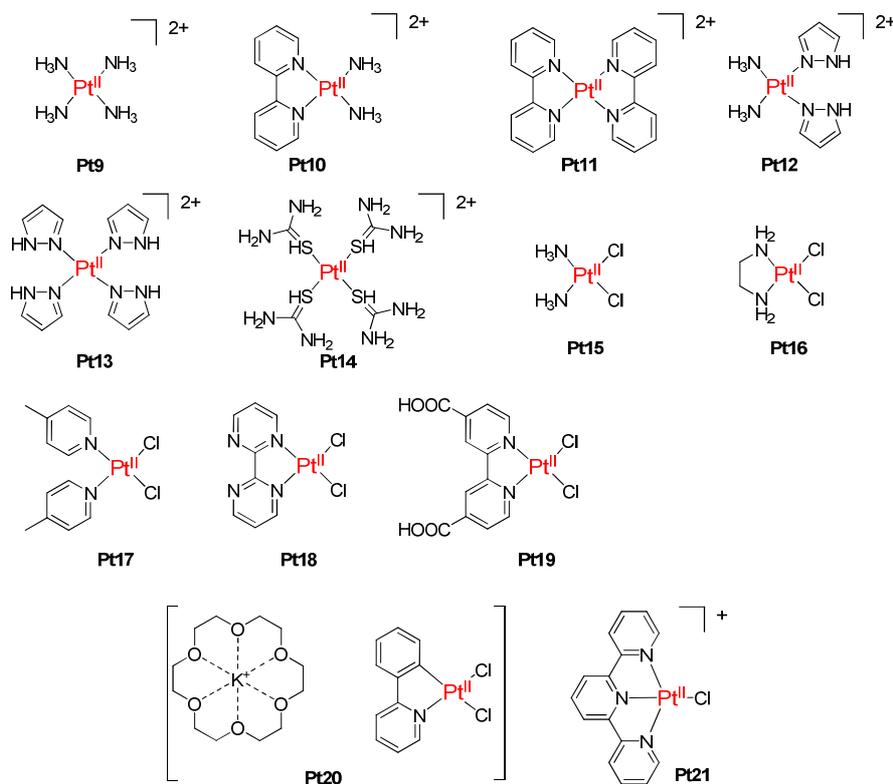


Schéma 8 : Structures des catalyseurs à base de complexes mononucléaires de Pt développés par Sakai et coll.

Pour le complexe **Pt19**, cette activité minorée par rapport aux autres complexes chloro (Tableau 2) est explicable par la présence de groupements acide carboxylique, électrodonneur, en position 4-4' du ligand favorisant la substitution des ligands Cl^- par des molécules d'eau. Cette hypothèse a été confirmée par les auteurs^[22] en étudiant l'activité du complexe **Pt20** dans une solution contenant NaCl (2×10^{-3} M) permettant de limiter la solvolysse.

Le mécanisme photocatalytique de production d' H_2 proposé passe par un piégeage oxydatif de **Ru1*** par MV^{2+} (Eq. 15), **Ru1** étant ensuite régénéré par un transfert d'électron depuis EDTA (Eq. 21). Le centre métallique Pt(II) du catalyseur est réduit par MV^{+} en Pt(I) (Eq. 32). L'hydruure Pt(III)-H est ensuite formé par réaction de Pt(I) avec un proton (Eq. 33), puis l'hydrogène est libéré par réaction avec un proton supplémentaire ou avec un équivalent supplémentaire d'hydruure (Eqs. 34-35).



L'espèce initiale Pt(II) est régénérée par réduction de Pt(III) par $\text{MV}^{\bullet+}$ (Eq. 36). Le complexe chloro **Pt21** à ligand terpyridine est un cas particulier. En effet cette classe de composés est connue pour sa capacité à jouer à la fois le rôle de photosensibilisateur^[29] et de catalyseur pour produire de l'hydrogène en présence de MV^{2+} sans ajout d'un autre photosensibilisateur^[23]. L'ajout de **Ru1** à la solution catalytique diminue légèrement l'activité^[20-21, 23] : 0,27 mL de H_2 produit en trois heures contre 0,31 mL durant la même période de temps (Tableau 2). Les auteurs ont également constaté^[23] qu'une production d'hydrogène grâce à ce complexe était possible en l'absence de MV^{2+} .

IV.2.c. Activités des complexes de platine substitués par des unités acceptrices d'électrons

Comme nous l'avons décrit précédemment, les systèmes utilisés par Sakai et coll.^[20-23] nécessitent l'utilisation d'un accepteur d'électron (MV^{2+}) jouant le rôle de médiateur rédox pour réaliser le transfert électronique depuis le photosensibilisateur vers le catalyseur. Certains des complexes de platine décrits précédemment ont donc été fonctionnalisés par des sous-unités acceptrices (methylviologène ou pyridinium) (Schéma 9, Schéma 10). Une première étude^[20] impliquant les complexes mono- et binucléaires **Pt22A-Pt29A** (Schéma 9) met en évidence que cette modification n'est efficace que dans le cas des complexes **Pt26A** et **Pt27A** (Tableau 2) qui sont capables de produire de l'hydrogène en absence de relais d'électrons. Un autre point important mis en évidence est le rôle de la longueur du pont alcane entre le catalyseur et la sous-unité acceptrice d'électron. Plus cette liaison est courte et plus l'interaction platine-platine dans le catalyseur est modifiée, diminuant les propriétés de réduction des protons du complexe.

Dans le cas particulier du complexe **Pt22A**, la fonctionnalisation du ligand terpyridine par un methylviologène permet d'augmenter, par rapport à **Pt21**, d'un facteur 10 la production d'hydrogène en absence de relais d'électron et de **Ru1**^[24] (Tableau 2). A l'inverse le remplacement du ligand chloro par une pyridine-pyridinium (**Pt23A**) inhibe totalement l'activité^[20].

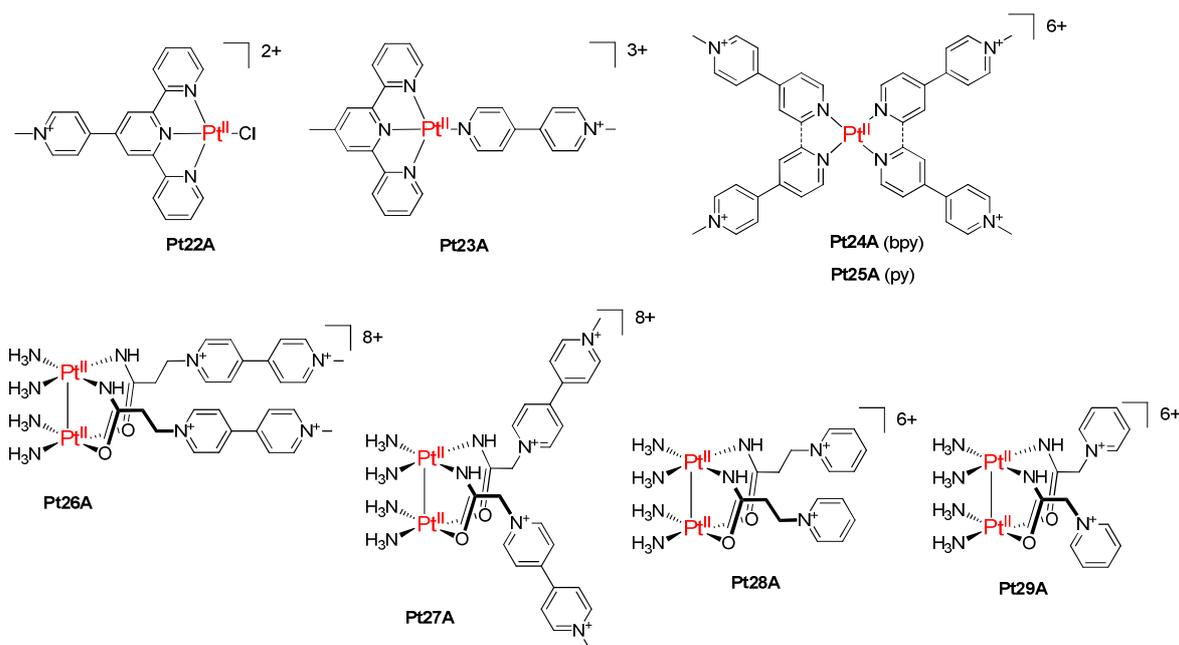
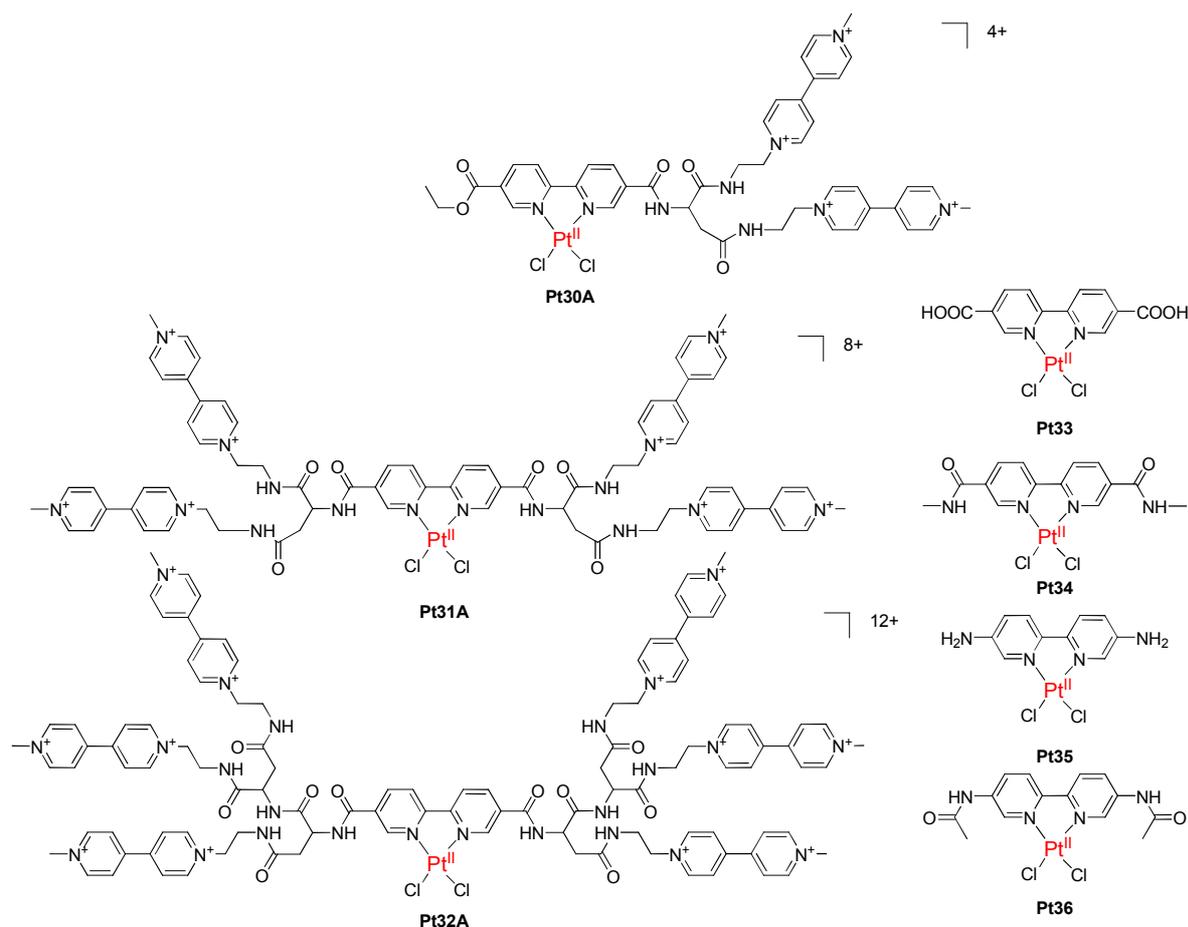


Schéma 9 : Structures des complexes mono- et binucléaires de Pt substitués par un ou plusieurs groupements accepteurs d'électrons.

Trois nouveaux complexes mononucléaires chloro comportant un ligand bpy substitué par plusieurs motifs méthylviologène ont également été synthétisés (**Pt30A-Pt32A**, Schéma 10) et leur activité a été comparée à leurs équivalents non substitués (**Pt33-36**, Schéma 10) ^[25]. Bien que les trois complexes substitués produisent de l'hydrogène en absence de relais d'électron, ils sont peu actifs (<10 TON_{Cat}). L'ajout de MV²⁺ en solution augmente l'activité catalytique de **Pt30A** d'un facteur trois tandis que, pour **Pt31A** et **Pt32A**, l'activité diminue d'environ d'un facteur deux. De plus, ils sont moins efficaces que les complexes **Pt35** et **Pt36** non substitués lorsque du méthyl viologène (2 mM) est ajouté à la solution catalytique (Tableau 3).



IV.2.d. Activités des complexes ruthénium-platine

Sakai et coll. ont également développé des complexes hétéro-bimétalliques ou « dyades » associant par liaison covalente le photosensibilisateur, un complexe de polypyridinique ruthénium, à un catalyseur de platine (**RuPt1-RuPt6**, Schéma 11). Seuls les complexes **RuPt1**, **RuPt2** et **RuPt4** sont capables de produire de l'hydrogène sous irradiation en absence de relais d'électron et de **Ru1**. L'activité de ces dyades est néanmoins très faible et se limite dans le meilleur des cas à 4,8 TON_{Cat} en cinq heures (Tableau 3). Cependant, jusqu'à maintenant **RuPt1** constitue le seul exemple de diade moléculaire à liaison covalente fonctionnel pour la réduction des protons en milieu purement aqueux.

Les complexes **RuPt5** et **RuPt6** ne produisent de l'hydrogène que s'ils sont irradiés en présence de **Ru1** et de methylviologène démontrant que l'activité du catalyseur est maintenue après son association avec le photosensibilisateur (Tableau 3).

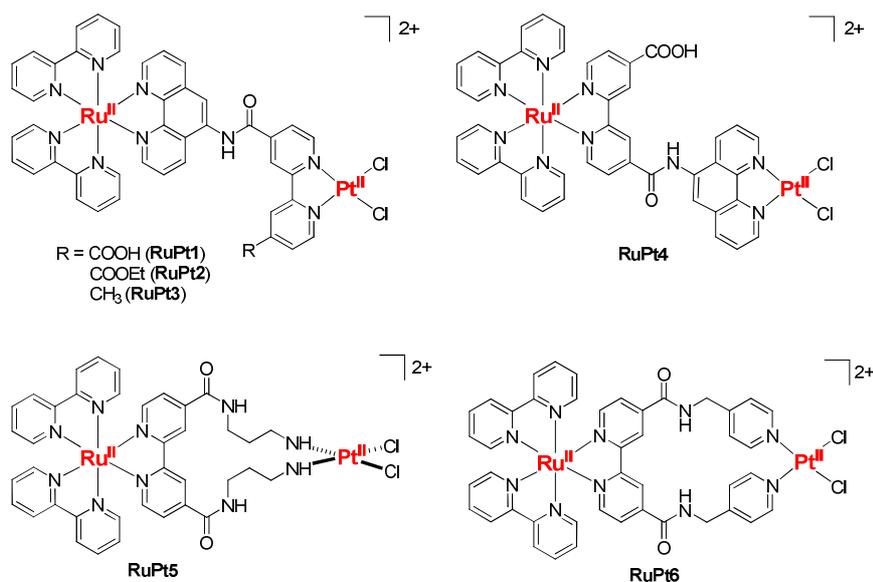


Schéma 11: Structures des catalyseurs des complexes binucléaires Ru-Pt développés par Sakai et coll.

IV.3. Systèmes utilisant un catalyseur à base de cobalt

Les complexes de cobalt(II) ou (III) possèdent une structure électronique similaire à celle des complexes de rhodium ou d'iridium et donc une réactivité proche. Les propriétés de formation d'hydrures des complexes de cobalt à ligand polypyridinique^[30] ou macrocyclique tétra-azoté^[9b, 9g] (cyclames, glyoxime) sont connues depuis plusieurs décennies. Parmi ces complexes, les dérivés cobaloximes ont été les catalyseurs les plus employés dans des systèmes de réductions des protons en milieu hydro-organique ces dernières années. Cependant les exemples d'utilisation de complexes de cobalt pour la réduction des protons en solvant purement aqueux restent rares. Les différents catalyseurs utilisés sont représentés sur les schémas 12 et 13 et leurs activités sont résumées dans les tableaux 4 et 5

Tableau 4 : Récapitulatifs des expériences de Stutin et coll. dans l'eau pure, des différents systèmes utilisant des catalyseurs de cobalt et des photosensibilisateurs de ruthénium, sous irradiation d'une lampe Xe ($\lambda > 360\text{nm}$), à pH = 5,0 en présence de NaHA ($0,7 \text{ mol.L}^{-1}$).

PS (conc. mol.L ⁻¹)	Cat (conc. mol.L ⁻¹)	ØH ₂	TOF _{Cat} (mL.h ⁻¹)	Ref
Ru1 (5×10^{-4})	Co(II) (1×10^{-2}) + L1 ($7,2 \times 10^{-4}$)	0,03	1,6	[30]
	+ L1 ($2,0 \times 10^{-3}$)	0,02	1,3	[30]
	+ L2 ($2,22 \times 10^{-3}$)	0,13	6,54	[30]
	+ L3 ($2,64 \times 10^{-3}$)	0,05	2,67	[30]
	+ L4 ($2,06 \times 10^{-3}$)	0,002	0,09	[30]
	+ L5 ($2,04 \times 10^{-3}$)	0,03	1,50	[30]
	+ L6 ($1,94 \times 10^{-3}$)	0,07	3,47	[30]
	+ L7 (6×10^{-4})	0,07	3,66	[30]
	+ L8 ($1,98 \times 10^{-3}$)	0,0004	0,02	[30]
	+ L9 ($2,09 \times 10^{-3}$)	0,0002	0,01	[30]
Ru2 ($3,8 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L1 ($2,00 \times 10^{-3}$)	0,02	0,19	[30]
Ru2 ($3,8 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L2 ($2,08 \times 10^{-3}$)	0,13	1,61	[30]
Ru3 ($4,7 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L2 ($2,30 \times 10^{-3}$)	0,03	1,56	[30]
Ru4 ($5,2 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L2 ($2,32 \times 10^{-3}$)	0,01	0,59	[30]
Ru5 ($5,4 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L2 ($2,28 \times 10^{-3}$)	0,04	2,20	[30]
Ru6 ($4,4 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L2 ($2,30 \times 10^{-3}$)	0,05	2,64	[30]
Ru7 ($4,8 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L2 ($2,24 \times 10^{-3}$)	0,04	1,98	[30]
Ru8 ($4,2 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L2 ($2,39 \times 10^{-3}$)	0,02	0,90	[30]
Ru9 ($3,9 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L2 ($2,80 \times 10^{-3}$)	0,001	0,05	[30]
Ru10 ($2,0 \times 10^{-4}$)	Co(II) (1×10^{-2}) + L2 ($2,59 \times 10^{-3}$)	0,03	1,95	[30]

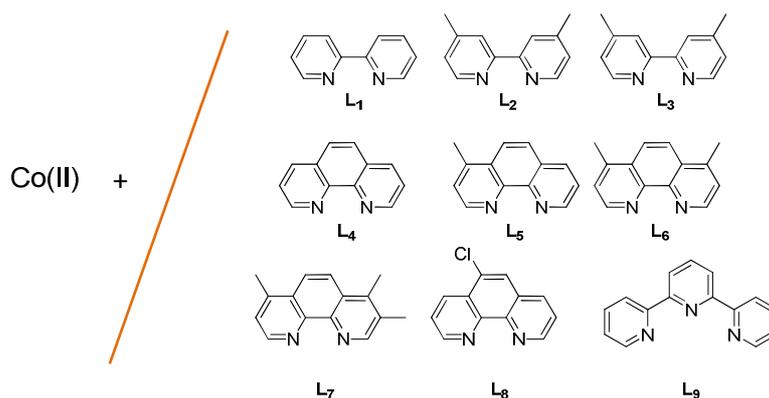


Schéma 12 : Ligands bis-diimine utilisés par Stutin et coll. pour former des catalyseurs de cobalt *in-situ*.

Tableau 5 : Récapitulatifs des conditions et des performances photocatalytiques dans l'eau pure, des différents systèmes utilisant des catalyseurs macrocyclique tetra-azotés de cobalt.

PS (conc. en mol.L ⁻¹)	Cat (conc. en mol.L ⁻¹)	Donneur (conc. en mol.L ⁻¹)	pH/acide (conc. en mol.L ⁻¹)	ØH ₂ (λ, nm)	TON _{Cat} (temps)	TOF _{cat} (molH ₂ .s ⁻¹)	Source d'irrad- iation	^a VH ₂ (mL)	ref
Ru1 (1x10 ⁻⁴)	Co1 (4x10 ⁻³)	Eu(II) (0,1)	2,0/HCl (0,1)	0,042 (450)	nd	nd	Lampe Xe λ > 360nm	nd	[9b]
Ru1 (1x10 ⁻⁴)	Co1 (5x10 ⁻³)	NaHA (0,9)	3,1/H ₂ A (0,1)	0,00046 (450)	nd	nd	Lampe Xe λ > 360nm	nd	[9b]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co2 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	3,6 (5 h)	2,75x10 ⁻⁹	λ = 380 nm	nd	[31]
Re2 (3x10 ⁻⁵)	Co2 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	3,3 (5h)	2,5x10 ⁻⁹	λ = 380 nm	nd	[31]
Re3 (3x10 ⁻⁵)	Co2 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	3,2 (5h)	2,25x10 ⁻⁹	λ = 380 nm	nd	[31]
Re4 (3x10 ⁻⁵)	Co2 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	3,0 (5h)	Très lent	λ = 380 nm	nd	[31]
Re5 (3x10 ⁻⁵)	Co2 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	2,9 (5h)	1,6x10 ⁻⁹	λ = 380 nm	nd	[31]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co3 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	10,5 (12h)	4,0x10 ⁻⁹	λ = 380 nm	nd	[31]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co4 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	7,9 (8h)	5,6x10 ⁻⁹	λ = 380 nm	nd	[31]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co5 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	4,0 (4h)	nd	λ = 380 nm	nd	[31]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co6 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	5,0 (6h)	nd	λ = 380 nm	nd	[31]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co7 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	2,2 (5h)	nd	λ = 380 nm	nd	[31]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co8 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	1,0 (5h)	nd	λ = 380 nm	nd	[31]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co9 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	0,3 (5h)	nd	λ = 380 nm	nd	[31]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co10 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (1)	8,0/HBF ₄ (0,1)	nd	Traces	nd	λ = 380 nm	nd	[31]
Re1 (3x10 ⁻⁵)	Co4 (5x10 ⁻⁴)	NaHA (0,5)	4,0/H ₂ A (0,5)	0,21	109 (30h)	5,0x10 ⁻⁹	λ = 380 nm	nd	[32]
	Co11 (5x10 ⁻⁴)	TEOA (5% vol.)	7,0/HCl	nd	11 (28 h)	nd	λ = 520 nm	nd	[33]
Ru1 (5x10 ⁻⁴)	Co12 (5x10 ⁻⁵)	H ₂ A (0,1)	4,0/tampon acétate (1,0)	nd	450 (3h)	410 mol H ₂ (molcat) ⁻¹ h ⁻¹	λ = 450 nm	nd	[34]
Ru1 (5x10 ⁻⁴)	Co12 (5x10 ⁻⁷)	H ₂ A (0,1)	4,0/tampon acétate (1,0)	nd	4400 (3h)	4000 mol H ₂ (molcat) ⁻¹ h ⁻¹	λ = 450 nm	0,54	[34]
EosY (2,2x10 ⁻⁵)	Co13 (4,4x10 ⁻⁵)	TEOA (0,1)	7,0	nd	73 (2h)	nd	Soleil artificiel λ > 420nm	nd	[35]

^a VH₂ (mL) recalculée pour 10 mL de solution catalytique ; nd : non déterminé

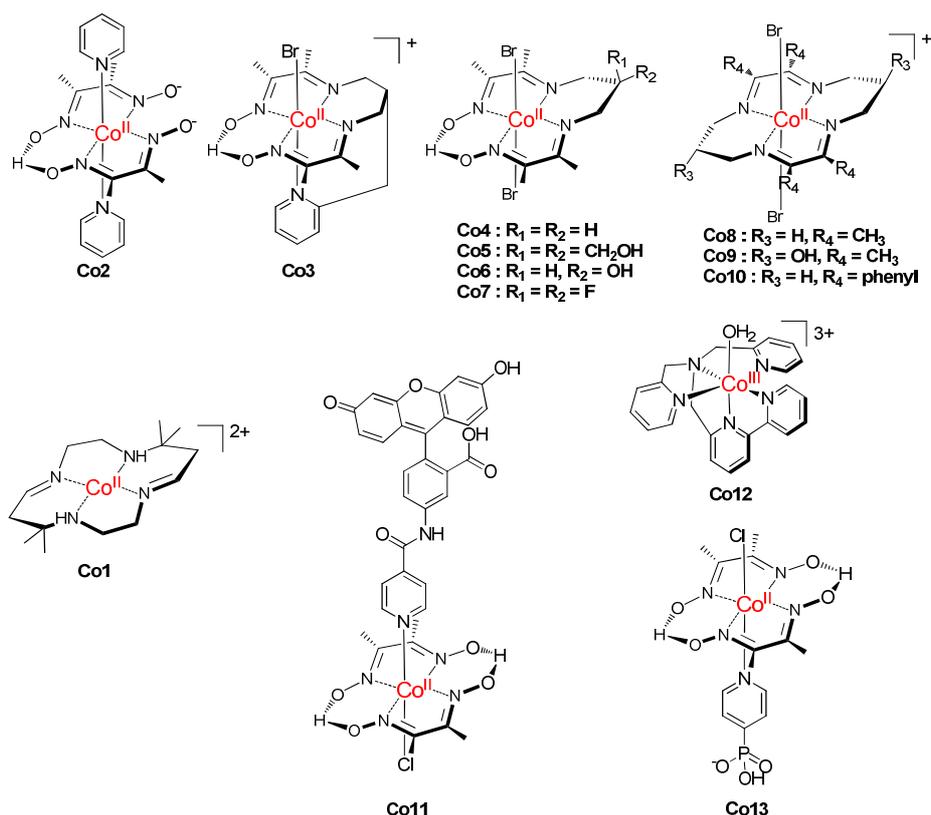
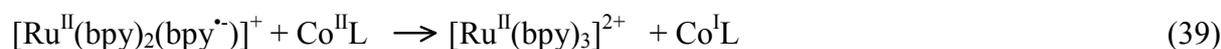
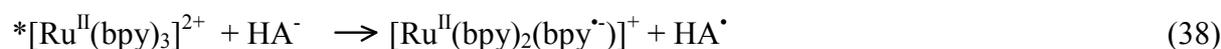
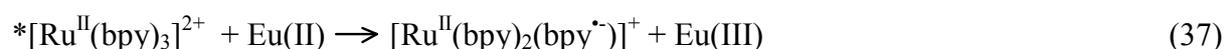


Schéma 13 : Structure des complexes de cobalt macrocycliques tétra-azotés.

IV.3.a. Systèmes **Ru1/Co1/Eu(II)** et **Ru1/Co1/HA⁻/H₂A**

Le premier exemple de système à base de cobalt fonctionnant en solvant purement aqueux a été décrit par Sutin et coll. en 1979^[9b]. Il associe un complexe macrocyclique tétra-azoté de type cyclame $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Me}_4\text{dieneN}_4)]^+$ ($\text{Co}^{\text{II}}\text{L}$, **Co1**, Schéma 13) de cobalt au photosensibilisateur **Ru1**, en présence d'un sel d'euprium (Eu(II) à 0,1 M) comme donneur d'électron dans l'eau à pH = 2,0, ou dans un tampon NaHA (0,9 M)/ H₂A (0,1 M) à pH = 3,1. Dans ces systèmes, **Ru1*** est piégé de manière réductive par Eu(II) ou HA⁻ (Eqs. 37 et 38), puis il réagit avec le catalyseur (Eq. 39). Le complexe de Co(I) forme alors un hydrure par réaction avec H⁺ (Eq. 40) et libère l'hydrogène par réaction de l'hydrure avec un équivalent supplémentaire de proton (Eq. 41). Le complexe de Co(III) généré est ensuite réduit dans son état rédox initial par réaction avec le donneur d'électron Eu(II) ou HA⁻ (Eqs. 42 et 43). Le radical ascorbate (HA[•]) formé lors de la photolyse se décompose par libération d'un proton en acide deshydroascorbique (A, Eq. 44)





Pour ces deux dispositifs seul le rendement quantique de production d'hydrogène a été mesuré. L'utilisation d'Eu (II) comme donneur sacrificiel permet d'atteindre 4,2 % soit plus de cent fois le rendement mesuré avec HA^- (Tableau 5).

IV.3.b. Systèmes **Ru1-10**/Co(II) +**L1-9**/HA⁻/H₂A

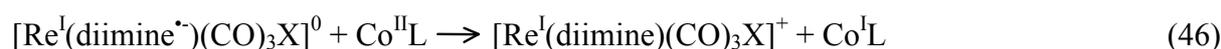
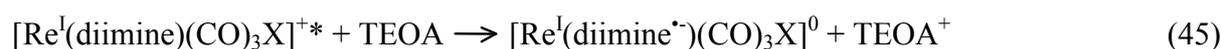
Parallèlement à ces travaux sur le macrocycle de cobalt **Co1**, Sutin et coll.^[30] ont également étudié l'activité catalytique d'une série de catalyseurs de cobalt formés *in-situ* à l'aide d'un sel de Co(II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et de différents ligands diimines (**L1-L9**, Schéma 12) dans l'eau à pH 5,0 en présence de **Ru1** et de NaHA. Le calcul des rendements quantiques de production d'hydrogène a mis en évidence que le ligand le plus adapté est la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (**L2**) qui permet d'obtenir un rendement de l'ordre de 13 % (Tableau 4). Dans un second temps, une large gamme de complexe de ruthénium (**Ru1-Ru10**, Schéma 5) a été associée au système le plus performant, Co(II) et **L2**, dans les mêmes conditions d'irradiation. Si dans tous les cas une production d' H_2 a été mesurée, aucune amélioration du rendement quantique de production d'hydrogène n'a pu être obtenue, le complexe **Ru2** permet néanmoins d'atteindre les mêmes rendements que **Ru1**.

La nature exacte du complexe de cobalt formé *in-situ* étant inconnue, il est suggéré qu'un mélange de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Ln})_2$ et $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Ln})_3$ soit présent en solution. Les mécanismes pour ces différents systèmes n'ont pas été décrits de manière précise mais sont vraisemblablement très proches de ceux impliquant le catalyseur $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**Rh1**) avec une réduction de ces complexes en $\text{Co}^{\text{I}}(\text{Ln})_2$, espèce mise en évidence par photolyse éclair, puis formation d'un complexe hydrure $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Ln})_2\text{H}$.

IV.3.c. Systèmes **Re1-5**/**Co2-10**/TEOA et **Re1**/Co2/HA⁻/H₂A

Ziessel, Lehn et coll.^[9g] ont été les premiers à tester les complexes de type cobaloxime dans les années 1980 en milieu purement aqueux, en association avec **Ru1** et TEOA à pH 7,0. Cependant aucune production d' H_2 n'a été observée dans ce milieu. Le premier système photocatalytique moléculaire fonctionnel utilisant cette famille de catalyseur en milieu

purement aqueux a été décrit par Alberto et coll.^[31] en 2011. Son originalité provient de l'utilisation de complexes de rhénium (**Re1-Re5**, Schéma 5) à ligands carbonyle et imine (pyridine, bipyridine, phénanthroline) à la place des traditionnels complexes de ruthénium tris-diimine. Ces complexes de rhénium ne possédant pas de bandes d'absorption très intenses dans le domaine visible, l'irradiation de ces solutions catalytiques est réalisée à $\lambda = 380$ nm par l'intermédiaire d'une diode laser. Dans un premier temps le donneur d'électrons employé est TEOA, qui permet un piégeage réductif du photosensibilisateur de rhénium. Les catalyseurs sont des dérivés de cobaloximes (**Co1**) qui ont été modifiés dans le but de faire varier leur stabilité et/ou leurs potentiels rédox (**Co2-Co9**, Schéma 13). Le mécanisme de formation d'hydrogène est standard : réduction du photosensibilisateur excité par TEOA (Eq. 45) suivi de la réduction du catalyseur (Eq. 46), puis formation de l'hydrure et enfin libération de l'hydrogène par réaction avec un proton ou par réaction avec un équivalent d'hydrure supplémentaire (Eqs. 3-5).



L'activité de ces différents systèmes est plutôt modérée, dans les meilleures conditions expérimentales (**Re1** (3×10^{-5} M)/**Co2** (5×10^{-4} M)/TEOA (1 M)/pH 8,0) seulement 10,5 TON_{Cat} après 12 heures d'irradiation sont obtenus (Tableau 4). Les auteurs avancent plusieurs facteurs pour expliquer cette faible activité : l'instabilité des dérivés cobaloximes dans l'eau et le pH basique imposé par TEOA qui ne favorise pas la formation d'hydrures.

Le problème du pH de la solution catalytique a été résolu par une étude ultérieure d'Alberto et coll.^[32] en remplaçant TEOA par un tampon $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,0. Cela permet de multiplier par dix l'activité du système décrit ci-dessus pour atteindre plus de 100 TON_{Cat} après 30 heures d'irradiation dans le cas de la cobaloxime **Co4** (Tableau 5).

IV.3.d. Système **Co11**/TEOA

En 2011 Eisenberg et coll.^[33] ont décrit la première dyade sans métal noble fonctionnelle en milieu purement aqueux. Elle est constituée d'un centre catalytique cobaloxime classique relié par une liaison de coordination à un photosensibilisateur organique, une fluorescéine (**Co11**, Schéma 13). Destinée à être utilisée dans des milieux hydro-organiques, cette diade associée à TEOA possède une activité modeste en solvant purement aqueux et ne réalise que 11 TON_{Cat} à pH 7,0 (Tableau 5). Du point de vue mécanistique ce système est identique à ceux présentés précédemment pour les catalyseurs de type cobaloxime (Schéma 14).

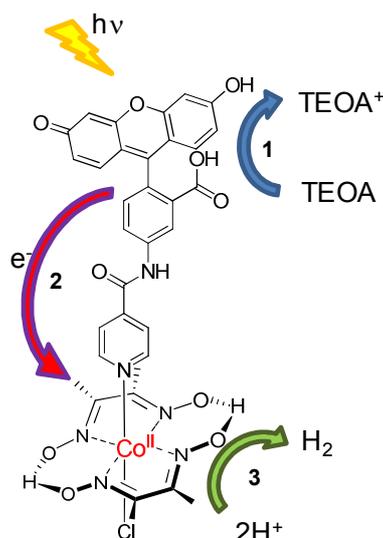


Schéma 14 : Principe de fonctionnement de la dyade d'Einsenberg

IV.3.e. Système **Ru1/Co12/H₂A**

Zhao et coll.^[34] ont publié très récemment un système à trois composants constitué d'un catalyseur de cobalt stabilisé par un ligand pentadentate azoté (**Co12**, Schéma 13) associé à **Ru1** et H₂A dans l'eau pure à pH 4,0 (tampon acétate). Sous irradiation à 450 nm, ce système réalise 450 TON_{Cat} pour une concentration en catalyseur de 5x10⁻⁵ M et en photosensibilisateur de 5x10⁻⁴ M. Le nombre de cycle catalytique réalisé par la catalyseur est multiplié par un facteur dix et atteint 4400 lorsque le catalyseur est utilisé à très faible concentration (5x10⁻⁷ M) (Tableau 5). Bien que ce système soit le plus efficace en termes de TON_{Cat} jamais décrit dans la littérature pour un système photocatalytique en milieu purement aqueux, il est limité par sa faible stabilité qui n'excède pas deux heures. Le mécanisme précis de cette production d'hydrogène n'a pas encore été élucidé mais plusieurs voies probables ont été envisagées et des calculs de DFT ont mis en évidence le chemin réactionnel préférentiel suivant. Suite au piégeage réductif de **Ru1*** par HA⁻ et à la réduction du catalyseur, le complexe de Co(I) formé réagit avec un proton pour donner un hydrure de Co(III). Cet hydrure est activé par une réduction à un électron et l'hydrogène libéré par réaction de Co(II)-H avec un proton (Eqs. 47-49).



IV.3.f. Système **EosY/Co13/TEOA**

Le dernier exemple utilisant un catalyseur de cobalt a été décrit par Reisner et coll.^[35] Il associe une cobaloxime (**Co13**, Schéma 13) à un chromophore organique de type éosine (**EosY**, Schéma 5) et à TEOA. Il est capable de réaliser 73 TON_{Cat} en deux heures (Tableau 5) et présente l'avantage d'être peu sensible à la présence d'oxygène, environ 75 % de l'activité est conservée si la photolyse se déroule à concentration atmosphérique d'oxygène. Le mécanisme de piégeage (oxydatif ou réductif) de **EosY** n'a pas été déterminé et la formation de l'hydrure de cobalt ainsi que la libération d'hydrogène suivent un mécanisme identique à celui décrit précédemment pour les autres dérivés cobaloxime.

IV.4. *Systèmes utilisant un catalyseur à base de fer ou de nickel*

Le fer et le nickel jouent un rôle prépondérant dans les processus biologiques de réduction des protons en hydrogène au sein d'enzymes appelées hydrogénases. Ces protéines possèdent un centre actif comportant deux atomes de fer (hydrogénases [FeFe]) ou un atome de fer et un atome de nickel (hydrogénases [NiFe]) dans un environnement comprenant des ligands soufrés (cystéines) et carbonyles. Des modèles biomimétiques de ces hydrogénases ont été développés depuis quelques années et montrent des activités intéressantes en solvant hydro-organique^[36]. Très récemment deux modèles d'hydrogénase [FeFe] et deux complexes de Ni à ligand thiol fonctionnels en photocatalyse dans un solvant purement aqueux ont été décrits (Schéma 15). Les résultats et les conditions catalytiques rapportés pour ces différents catalyseurs sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Récapitulatifs des conditions et des performances photocatalytiques dans l'eau pure, de différents systèmes multicomposants utilisant des catalyseurs de fer et de nickel.

PS (conc. en mol.L ⁻¹)	Cat (conc. en mol.L ⁻¹)	Donneur (conc. en mol.L ⁻¹)	pH/acide (conc. en mol.L ⁻¹)	TON _{Cat} (temps)	ØH ₂ (λ,nm)	Source d'irrad- iation	Ref
Ru1 (4x10 ⁻⁴)	Fe1 (1x10 ⁻⁴)	NaHA (0,055)	4,0/H ₂ A (0,055)	88 (4h)	nd	Lampe Hg λ > 400nm	[37]
EosY (1x10 ⁻⁴)	Fe2^a (5x10 ⁻³)	TEA (10% vol)	10	75 (24h)	nd	Lampe Xe λ > 450nm	[38]
ErY (3,2x10 ⁻³)	Ni1 (8x10 ⁻⁴)	TEOA (15% vol)	8,5/HNO ₃	41 (24h)	0,31 (430)	Lampe Xe λ > 420nm	[39]
ErY (3,2x10 ⁻³)	Ni2 (8x10 ⁻⁴)	TEOA (15% vol)	8,5/HNO ₃	41 (16h)	0,19 (510)	Lampe Xe λ > 420nm	[39]

^a Expérience réalisée en présence d'une γ-cyclodextrine ; nd : non déterminé

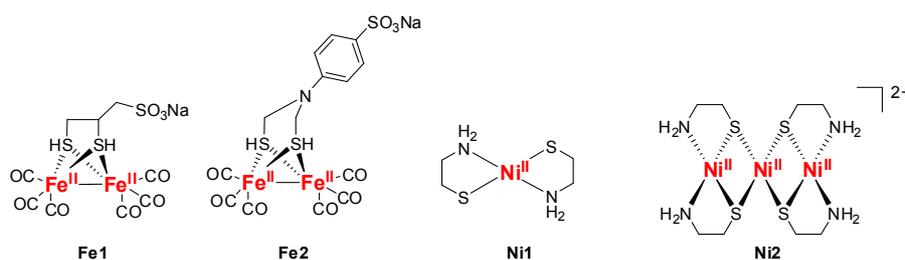
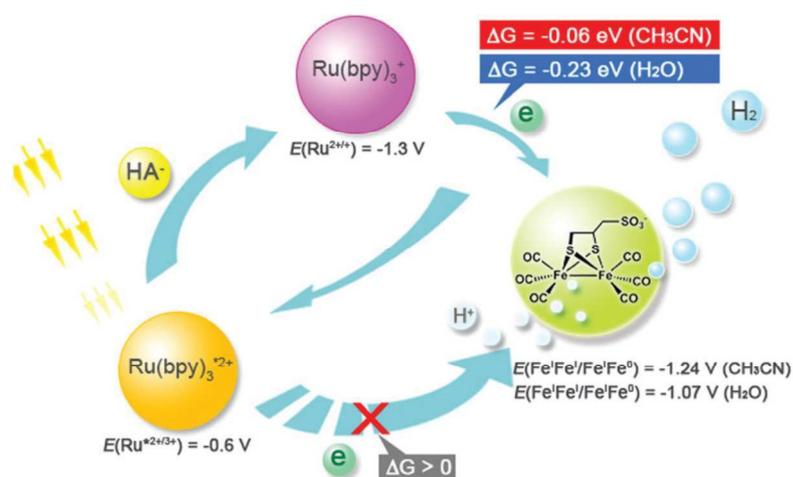


Schéma 15 : Structure des complexes de fer et de nickel

IV.4.a. Systèmes **Ru1/Fe1/NaHA** et **EosY/Fe2/TEA**

Ces deux systèmes ont été décrits cette année par Wu et coll.^[37] et Sun et coll.^[38] respectivement. Ce sont les premiers exemples de modèles biomimétiques d'hydrogénases actifs dans l'eau pure. Ils associent un catalyseur rendu soluble par l'introduction d'un groupement sulfonate (**Fe1** et **Fe2**, Schéma 15) à **Ru1** ou **EosY** (Schéma 5). Leurs activités les placent parmi les meilleurs catalyseurs à base de métal non noble avec 88 TON_{Cat} pour **Fe1** et 75 TON_{Cat} pour **Fe2** (Tableau 6). Le mécanisme réductif proposé pour le système **Ru1/Fe1/NaHA** est représenté sur le Schéma 16.

Schéma 16 : Système photocatalytique d'après Wu et coll. ^[37]

Il est à noter que **Fe2** a été utilisé conjointement à une γ -cyclodextrine qui permet, selon les auteurs, de stabiliser le catalyseur en isolant son site actif du solvant grâce à la cavité hydrophobe de la cyclodextrine.

IV.4.b. Systèmes ErY/Ni1 ou Ni2/TEOA

Les deux seuls complexes de nickel fonctionnels dans l'eau pure ont également été décrits cette année par Xu et coll.^[39] et sont composés d'un ou trois centres métalliques coordonnés par des ligands β -mercaptoethylamine (**Ni1** et **Ni2**, Schéma 15). Associé à un photosensibilisateur organique l'érythrosine Y (**ErY**, Schéma 5) et à TEOA à pH = 8,5, **Ni1** et **Ni2** réalisent 41 TON_{Cat} en respectivement 24 et 16 heures avec des rendements quantique important de 31 et 19 % (Tableau 6). Le mécanisme proposé par les auteurs pour le complexe **Ni1** est représenté sur le Schéma 17.

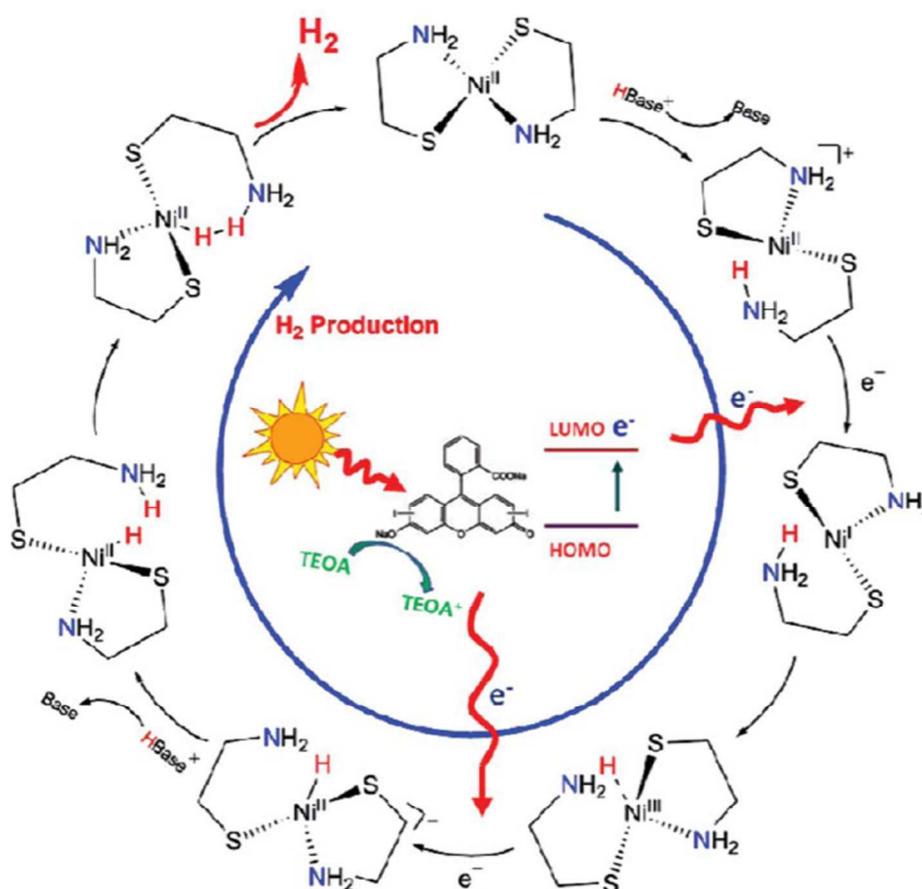


Schéma 17 : Système photocatalytique de Xu et coll.^[39]

L'aspect à mettre en évidence pour cet exemple est le rôle joué par le ligand lors du processus catalytique (Schéma 17). En effet, il va servir de relais de protons avant la formation de l'hydruure de nickel ainsi qu'avant la libération de l'hydrogène, ce qui fait de lui un ligand non innocent du point de vue du mécanisme catalytique pour la production de H₂.

Références bibliographique

- [1] N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **2006**, *103*, 15729-15735.
- [2] M. Schulz, M. Karnahl, M. Schwalbe and J. G. Vos, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1682-1705.
- [3] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets and D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6474-6502.
- [4] D. G. Nocera, *ChemSuschem* **2009**, *2*, 387-390.
- [5] a) D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10001-10017; b) T. S. Teets and D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9268-9274.
- [6] a) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 7238-7266; b) P. Du and R. Eisenberg, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6012-6021.
- [7] N. Sutin, C. Creutz and E. Fujita, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 67-92.
- [8] a) D. E. Berning, B. C. Noll and D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11432-11447; b) C. Konigstein, *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *90*, 141-152.
- [9] a) C. V. Krishnan and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2141-2142; b) G. M. Brown, B. S. Brunshwig, C. Creutz, J. F. Endicott and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1298-1300; c) G. M. Brown, S. F. Chan, C. Creutz, H. A. Schwarz and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7638-7640; d) J. M. Lehn, M. Kirch, J. P. Sauvage and R. Ziessel, *Recherche* **1980**, *11*, 203-205; e) M. Kirch, J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1345-1384; f) J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 449-451; g) J. Hawecker, J. M. Lehn and R. Ziessel, *New J. Chem.* **1983**, *7*, 271-277; h) J. M. Lehn and R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.-Phy. Sci.* **1982**, *79*, 701-704.
- [10] a) S. Losse, J. G. Vos and S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2492-2504; b) H. Ozawa and K. Sakai, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2227-2242.
- [11] a) I. McConnell, G. H. Li and G. W. Brudvig, *Chemistry & Biology* **2010**, *17*, 434-447; b) M. Wang, Y. Na, M. Gorlov and L. C. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 6458-6467.
- [12] S. Tanaka, S. Masaoka, K. Yamauchi, M. Annaka and K. Sakai, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11218-11226.
- [13] J. Xie, C. Li, Q. Zhou, W. Wang, Y. Hou, B. Zhang and X. Wang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6376-6384.
- [14] J. R. Fisher and D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 809-813.
- [15] S. Oishi, *J. Mol. Cat.* **1987**, *39*, 225-232.
- [16] R. Bauer and H. A. F. Werner, *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, *19*, 497-499.
- [17] S. Fukuzumi, T. Kobayashi and T. Suenobu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 728-731.
- [18] K. Rangan, S. M. Arachchige, J. R. Brown and K. J. Brewer, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 410-419.
- [19] a) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711-1732; b) A. F. Borowski, D. J. Colehamilton and G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 137-144.
- [20] K. Sakai and H. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2753-2766.
- [21] H. Ozawa, Y. Yokoyama, M.-a. Haga and K. Sakai, *Dalton Trans.* **2007**, 1197-1206.
- [22] M. Kobayashi, S. Masaoka and K. Sakai, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 196-203.
- [23] R. Okazaki, S. Masaoka and K. Sakai, *Dalton Trans.* **2009**, 6127-6133.
- [24] M. Kobayashi, S. Masaoka and K. Sakai, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4903-4911.
- [25] M. Ogawa, G. Ajayakumar, S. Masaoka, H.-B. Kraatz and K. Sakai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1148-1162.
- [26] S. Masaoka, Y. Mukawa and K. Sakai, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5868-5876.

- [27] H. Ozawa and K. Sakai, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 920-921.
- [28] K. Matsumoto and T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1308-1309.
- [29] a) E. Shikhova, E. O. Danilov, S. Kinayyigit, I. E. Pomestchenko, A. D. Tregubov, F. Camerel, P. Retailleau, R. Ziessel and F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3038-3048; b) J. A. G. Williams, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 205-268; c) Q.-Z. Yang, L.-Z. Wu, Z.-X. Wu, L.-P. Zhang and C.-H. Tung, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5653-5655.
- [30] C. V. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H. A. Schwarz and N. Sutin, *Isr. J. Chem.* **1982**, *22*, 98-106.
- [31] B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3404-3412.
- [32] M. Guttentag, A. Rodenberg, R. Kopelent, B. Probst, C. Buchwalder, M. Brandstätter, P. Hamm and R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 59-64.
- [33] T. M. McCormick, Z. J. Han, D. J. Weinberg, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10660-10666.
- [34] W. M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian, X. A. N. Ma, H. Zhou, N. J. DeYonker, T. C. Pham, J. C. Bollinger, D. L. Baker, B. Yan, C. E. Webster and X. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 5941-5944.
- [35] F. Lakadamyali, M. Kato, N. M. Muresan and E. Reisner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 9381-9384.
- [36] a) D. Streich, Y. Astuti, M. Orlandi, L. Schwartz, R. Lomoth, L. Hammarstrom and S. Ott, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 60-63; b) A. Magnuson, M. Anderlund, O. Johansson, P. Lindblad, R. Lomoth, T. Polivka, S. Ott, K. Stensjo, S. Styring, V. Sundstrom and L. Hammarstrom, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1899-1909; c) Y. Sano, A. Onoda and T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8229-8231; d) W. M. Gao, J. L. Sun, T. Akermark, M. R. Li, L. Eriksson, L. C. Sun and B. Akermark, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2537-2546; e) F. Wang, W.-G. Wang, X.-J. Wang, H.-Y. Wang, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 3193-3197.
- [37] W.-N. Cao, F. Wang, H.-Y. Wang, B. Chen, K. Feng, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8081-8083.
- [38] X. Li, M. Wang, D. Zheng, K. Han, J. Dong and L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8220-8224.
- [39] J. Han, W. Zhang, T. Zhou, X. Wang and R. Xu, *RSC Advances* **2012**, *2*, 8293-8296.

Chapitre 2

Propriétés électrochimiques et utilisation en photocatalyse de réduction des protons en solvant organique de complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt en association avec un photosensibilisateur de ruthénium.

I. Introduction

Les complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt ainsi que les cobaloximes du type de ceux présentés sur le schéma 1 ont été utilisés dès les années 80 comme catalyseurs moléculaires pour la réduction électrocatalytique et/ou photocatalytique des protons en dihydrogène (voir chapitre 1)^[1]. Ces catalyseurs ont connus un net regain d'intérêt ces cinq dernières années et de nombreux articles sont parus en parallèle des travaux présentés dans ce chapitre.

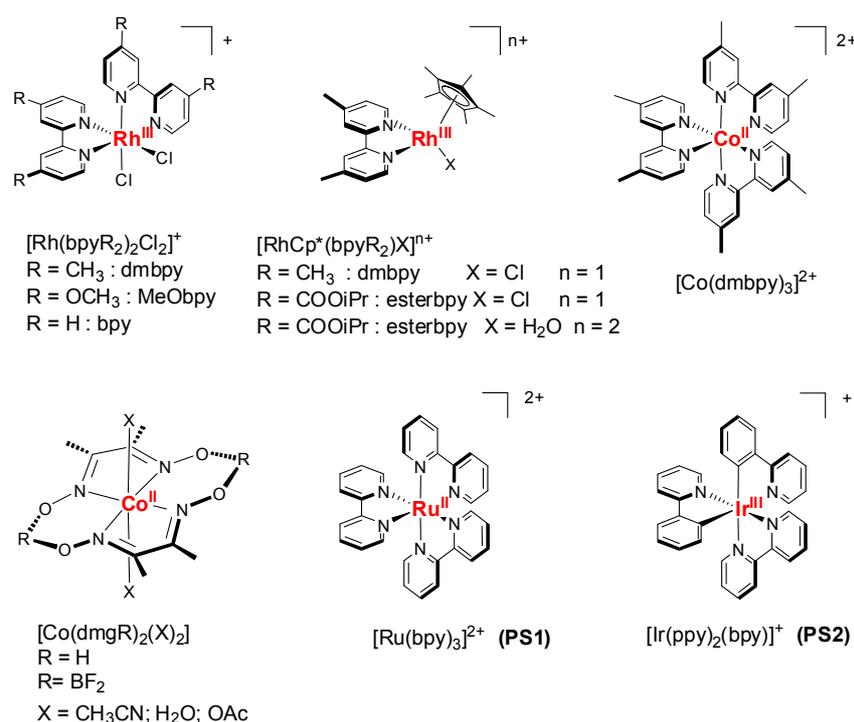


Schéma 1 : Catalyseurs de rhodium et de cobalt et photosensibilisateurs de ruthénium et d'iridium

Les composés de la famille des cobaloximes ont été les plus étudiés aussi bien en électrocatalyse qu'en photocatalyse dans des milieux organique et hydro-organique (voir chapitres 3 et 4)^[2]. Ils demeurent à ce jour parmi les catalyseurs les plus efficaces dans ces solvants. Des avancés notables ont eu lieu très récemment (voir chapitre 1), et contrairement aux premières observations de Ziesel et coll.^[1a] la possibilité de les utiliser de manière assez efficace en solvant purement aqueux a été démontrée^[3]. Pour les applications en photocatalyse, ils ont été associés à de nombreux photosensibilisateurs comme des complexes de métaux nobles, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (PS1), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ (PS2), $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Pt}(\text{ttpy})(\text{C}\equiv\text{CPh})]^+$ (ttpy = 4'-p-tolylterpyridine), ou des chromophores organique (éosines,

roses de bengal) et à différents donneurs d'électrons sacrificiels : triéthanolamine (TEOA), triéthylamine (TEA), ascorbate de sodium (NaHA).

En ce qui concerne les complexes polypyridiniques de cobalt, ceux-ci ont été principalement utilisés en photocatalyse dans des milieux purement aqueux au cours des années 80 en association avec **PS1** et NaHA^[1c] (voir chapitre 1), puis plus récemment, ont fait l'objet d'études en milieu hydro-organique en association avec des photosensibilisateurs à base de métaux nobles tels que **PS1** et **PS2**^[4] ou avec des photosensibilisateurs organiques comme le rose de Bengal ou les érythrosines^[5]. Ces catalyseurs de cobalt s'avèrent être cependant bien moins efficaces que les cobaloximes pour la production d'hydrogène.

Pour les complexes polypyridiniques de rhodium, il a été démontré au sein du laboratoire à la fin des années 80, que les complexes de types $[\text{RhCp}^*(\text{L})\text{Cl}]^+$ ($\text{L} = 4,4'\text{-COO}(\text{CH}_2)_3\text{pyrrol-2,2'}$ -bipyridine, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) et $[\text{Rh}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$ sont particulièrement actifs pour la réduction des protons en milieu purement aqueux lorsqu'ils sont immobilisés à la surface d'électrodes dans des films de polypyrrole^[6]. Les complexes $[\text{Rh}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$ sont actifs à pH 5,0 alors que les complexes $[\text{RhCp}^*(\text{L})\text{Cl}]^+$ nécessitent un milieu beaucoup plus acide (pH 1,0). Récemment, ces deux familles de complexes ont été utilisées dans des systèmes photocatalytiques de production d'hydrogène associées à des photosensibilisateurs de type **PS1** ou **PS2**, en milieu purement aqueux pour le complexe $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$,^[7] (voir chapitre III), et en milieu hydro-organique pour les complexes de type $[\text{Rh}(\text{L})_3]^{3+}$ ^[8] ou $[\text{Rh}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$,^[9] ($\text{L} =$ bipyridine substituée par des groupements donneurs ou attracteurs d'électrons) et de donneurs d'électrons sacrificiel (NaHA dans l'eau ou TEA/TEOA en solvant hydro-organique). Jusqu'à 5000 TON_{Cat} ont pu être obtenus avec le système $[\text{Rh}(t\text{Bu}_3\text{-bpy})_3]^{3+}/[\text{Ir}(\text{f-mppy})_2(t\text{Bu}_2\text{bpy})]^+$ ($\text{f-mppy} = 3\text{-fluorophényl-3methylpyridine}$, $t\text{Bu}_3 =$ tri-terbutyl) dans THF/H₂O/TEA (8/1/1).

Les systèmes fonctionnant de manières efficaces en milieu purement aqueux étant très rares dans la littérature au début de ce travail de thèse nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, aux complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt comportant des substituant donneurs ou attracteurs d'électrons sur le ligand bipyridine (Schéma 1) dans le but d'évaluer leur efficacité relative en tant que catalyseurs de réduction des protons en milieu organique. Ces études sont l'objet de ce chapitre. Nous avons également envisagés d'utiliser des complexes à ligand Cp* de cobalt et d'iridium, métaux du même groupe que le rhodium, cependant ces complexes se sont révélés trop peu actifs.

Dans ce chapitre nous rappellerons tout d'abord les propriétés électrochimiques des différents complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt dans l'acétonitrile et mettrons en évidence leur réactivité en tant qu'électrocatalyseurs de réduction des protons en présence d'une quantité croissante de protons. L'objectif de ces études analytiques est également d'obtenir des informations relatives aux intermédiaires réactionnels de type hydrure lorsque ceux-ci ne sont pas connus, et aux mécanismes catalytiques (de telles études étant bien plus ardues dans l'eau). Ces complexes seront ensuite utilisés au sein d'un dispositif photocatalytique de réduction des protons dans le DMF en association avec **PS1** et TEOA. Les résultats obtenus seront comparés à ceux décrits dans la littérature, dans des conditions similaires, pour les complexes de type cobaloxime (Schéma 1).

II. Rappel des propriétés électrochimiques en solvant organique des complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt

Le Tableau 1 récapitule les potentiels électrochimiques dans CH₃CN de l'ensemble des complexes représentés sur le schéma 1.

La Figure 1A-C présente l'électroactivité en domaine cathodique des complexes de rhodium [RhCp*(L)X]⁺ avec L = dmbpy ou esterbpy et X = Cl ou H₂O. Dans le cas des complexes à ligand aquo il est tout à fait envisageable qu'une substitution du ligand H₂O par CH₃CN ait lieu lors de la dissolution du complexe en solution. Les voltamogrammes montrent une première vague de réduction bi-électronique du centre métallique Rh(III) en Rh(I) (Eq. 1) qui, comme l'ont démontré Grätzel et Kölle^[10], est associée à la décoordination du ligand X, aquo ou chloro (Eq. 2). Lors du balayage retour, la réaction d'oxydation du centre métallique (Eq. 3) s'accompagne de la recoordination d'un ligand exogène chloro ou d'une molécule de solvant (X) (Eq. 4).



Tableau 1 : Récapitulatifs des potentiels rédox des catalyseurs étudiés dans CH₃CN, 0.1 M [Bu₄N]ClO₄ versus Ag/Ag⁺ (0,01 M AgNO₃ in CH₃CN, 0.1 M [Bu₄N]ClO₄) sur électrode de carbone, v = 100 mV/s. $E_{1/2} = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$.

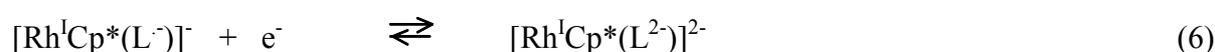
Complexes	Réduction et réoxydation du centre métallique			Réductions centrées sur les ligands	
	Rh ^{III} /Rh ^I E_{p_c}/V	Rh ^I /Rh ^{III} E_{p_a}/V	$\Delta E_p/mV$	L ^{0/-} $E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$)	L ^{-1/2-} $E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$)
[Rh ^{III} Cp*(dmbpy)Cl](PF ₆)	-1,22 -1,30 ^a	-1,08 -1,16 ^a	140 140	-2,48 (60)	–
[Rh ^{III} Cp*(esterbpy)Cl](PF ₆)	-0,99	-0,81	180	-2,14 (60)	-2,54 (60)
[Rh ^{III} Cp*(esterbpy)H ₂ O](PF ₆) ₂	-0,74	-0,69	50	-2,08 (60)	-2,54 (60)
[Rh ^{III} (dmbpy) ₂ Cl ₂](BF ₄)	-1,28 -1,36 ^a	-0,72 -0,80 ^a	560 560	-1,77 (70)	-2,01 (60)
[Rh ^{III} (bpy) ₂ Cl ₂](BF ₄)	-1,16	-0,70	460	-1,6 (60)	-1,87 (60)
[Rh ^{III} (MeObpy) ₂ Cl ₂](BF ₄)	-1,28	-0,60	680	$E_{p_c} = -2,56$	–
	Co ^{III} /Co ^{II} $E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$)	Co ^{II} /Co ^I $E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$)		L ^{0/-} $E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$)	
[Co ^{II} (dmbpy) ₃](PF ₆) ₂	-0,10 (120)	-1,11 (80)		-1,79 (110)	
[Co ^{II} (dmgBF ₂) ₂ (CH ₃ CN) ₂]	0,05 (70) -0,05 (80)	-0,85 (60) -0,95 ^a (60)		-1,97 (80) nd	

^a Valeurs mesurées dans le DMF, 0,1 M [Bu₄N]ClO₄ ; nd : non déterminé

A des potentiels plus cathodiques, un second système de réduction correspondant à la première réduction mono-électronique réversible du ligand bipyridinique est observé (Eq. 5).



Dans le cas des complexes où le ligand bpy a été fonctionnalisé par des groupements isopropyl ester (COOiPr), il est possible d'observer un troisième système de réduction dans ce domaine de potentiel, qui correspond à la seconde réduction mono-électronique réversible du ligand bipyridine (Eq. 6).



En effet, la substitution de la 2,2'-bipyridine par des groupements ester en position 4,4' conduit à un large déplacement vers les potentiels anodiques des processus de réduction du fait du caractère fortement électro-attracteur des fonctions ester. Cet effet explique également la grande différence de potentiel de réduction du rhodium entre les complexes $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$ (-1.22 V) et $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{X}]^{n+}$ (-0.99 V si X = Cl et -0.74 V si X = H₂O).

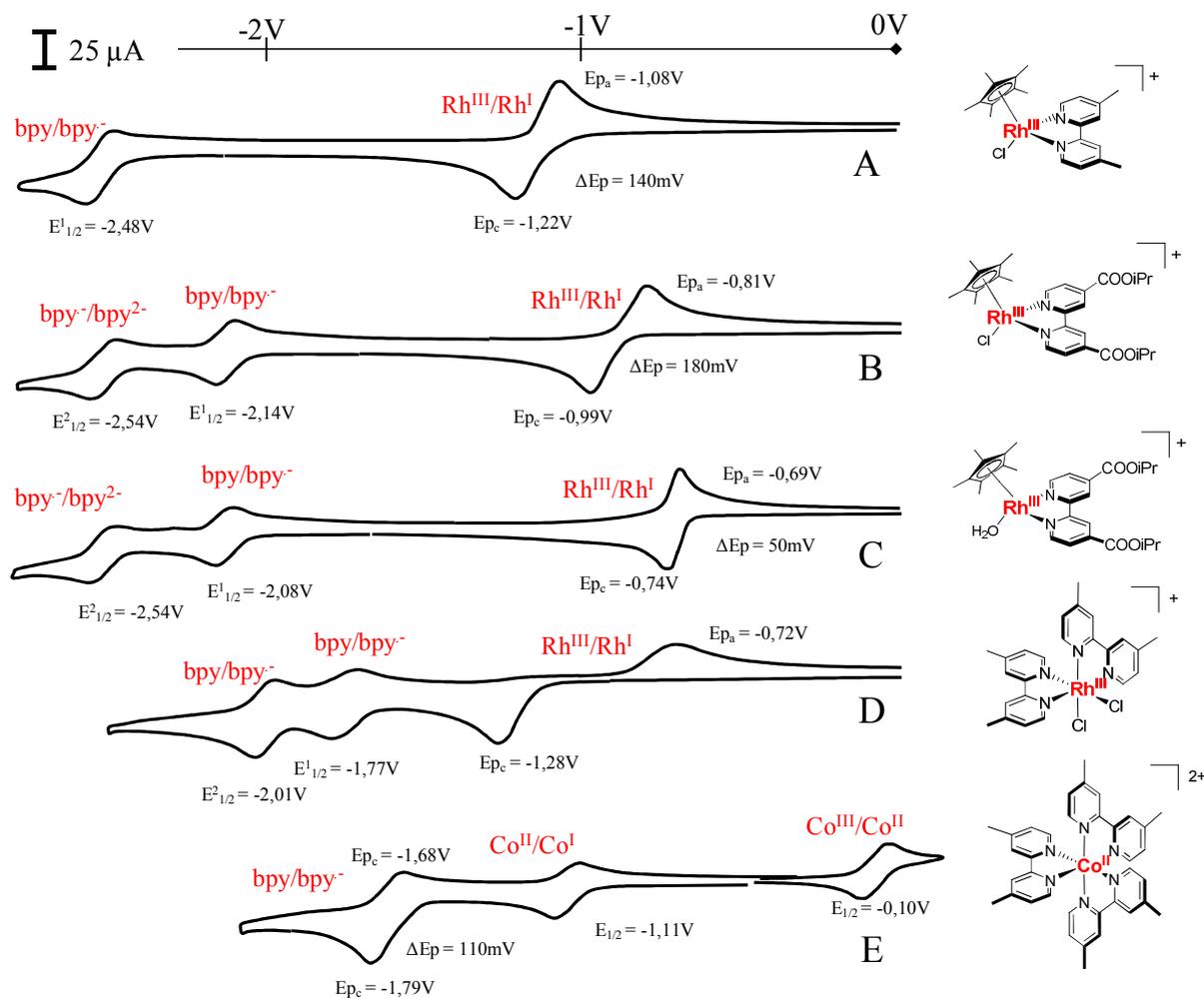


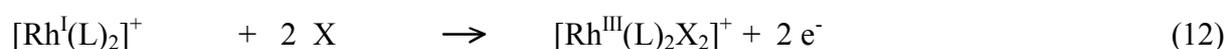
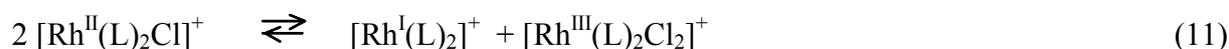
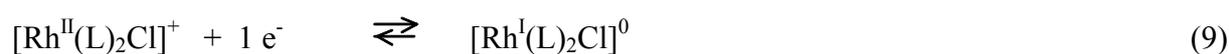
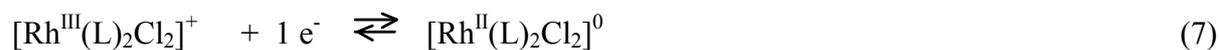
Figure 1 : Courbes de voltamétrie cyclique dans CH₃CN, 0,1 M [Bu₄N]ClO₄ sur électrode de carbone ($\varnothing = 3$ mm), $\nu = 100$ mV/s de solutions contenant 1 mM de : A) $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$; B) $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$; C) $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$; D) $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)$; E) $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3](\text{PF}_6)_2$.

Il faut également noter l'influence du ligand chloro, sur la valeur du potentiel de la première vague de réduction centrée sur le métal (Eq. 1). Le complexe aquo (ou acétonitrilo) est plus facilement réductible de 250 mV (Figure 1B et C) par rapport au complexe chloro, en raison du caractère plus fortement électro-donneur (*i.e.* électro-négatif) du ligand chloro. De plus l'écart de potentiel entre le pic de réduction et le pic de réoxydation du centre métallique est

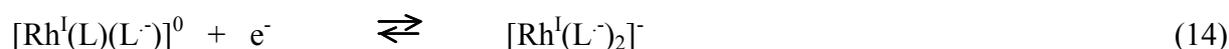
plus important dans le cas du complexe chloro ($\Delta E_p = 180$ mV et 50 mV, respectivement). Cette variation est probablement due à une cinétique de recoordination plus lente du ligand Cl^- (Eq. 4).

Les complexes de type $[\text{Rh}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$ ont déjà été étudiés dans CH_3CN par DeArmond et coll.^[11] dans les années 70. L'électroactivité du complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ présentée sur la Figure 1D est similaire à celle des complexes à ligand Cp^* , avec une première vague de réduction bi-électronique du centre métallique Rh(III)/Rh(I) à -1.28V pour le dérivé *dmbpy*. Cette réduction s'accompagne de la décooordination des deux ligands chloro pour former un complexe de Rh(I) plan-carré. DeArmond et coll.^[11] ont rapporté que cette réduction pouvait se produire suivant un mécanisme ECEC, c'est-à-dire qu'une première réduction à un électron se produit (Eq. 7) qui est alors suivie d'une libération très rapide d'un ligand Cl^- (Eq. 8), puis le processus se répète pour former le complexe $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{L})_2]^+$ (Eqs. 9 et 10). Dans le même article le second mécanisme possible évoqué est la dismutation des complexes de Rh(II) en espèces Rh(III) et Rh(I) (Eq. 11).

Le pic anodique observé à -0.72 V lors du balayage retour correspond à la réoxydation du centre métallique, suivie par la recoordination de deux ligands exogènes X. Deux processus sont en compétition dans cette réaction de recoordination : la formation du produit cinétique $[\text{Rh}(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$ et celle du produit thermodynamique $[\text{Rh}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^{+12}$.

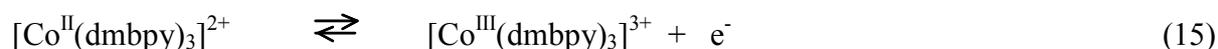


Les deux systèmes de réduction situés à des potentiels plus cathodiques correspondent aux deux réductions mono-électroniques réversibles centrées sur les ligands (Eqs. 13 et 14).



Enfin, la courbe de voltammétrie cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^+$ présente en oxydation un système réversible associé à l'oxydation mono-électronique du centre métallique Co(II) en

Co(III) (Eq. 15). En réduction, deux systèmes mono-électroniques successifs correspondant respectivement à la réduction du centre métallique Co(II) en Co(I) ($E_{1/2} = -1,11$ V) et à la réduction d'un ligand bpy ($E_{1/2} = -1,75$ V) sont observés (Eqs. 16 et 17).



Afin d'évaluer la stabilité des espèces réduites Rh(I) et Co(I) des électrolyses exhaustives ont été réalisées et les espèces formées ont été caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres d'absorption des espèces initiales et réduites sont présentés sur la Figure 2. Les états réduits des complexes à ligand Cp* sont relativement stables et la quantité d'espèces Rh(I) générée a été évaluée par voltammétrie sur électrode tournante (non représentées ici). Le complexe $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cp}^*(\text{dmbpy})]^0$ est formé à 80 % après électrolyse à $-1,30$ V et présente une bande d'absorption très intense à 515 nm ($\epsilon \approx 7500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ϵ estimé si 100% de conversion Rh(III)/Rh(I)) associé à un épaulement à 575 nm et deux bandes moins intenses à 680 et 745 nm. Le complexe $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cp}^*(\text{esterbpy})]^0$ est formé quantitativement après électrolyse à $-1,0$ V d'une solution de complexe $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{Cl}]^+$ ou $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ et présente une bande d'absorption intense à 585 nm ($\epsilon \approx 1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) associée à un épaulement à 720 nm, ainsi que deux bandes à 363 et 310 nm.

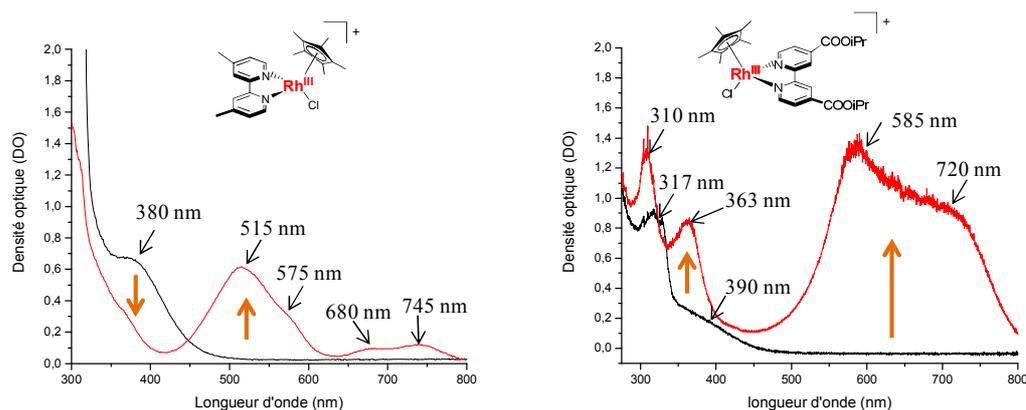


Figure 2 : Evolution des spectres d'absorption UV-visibles de solution de complexes de rhodium (1 mM), $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$ (trajet optique = 1 mm), $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{X}]^{n+}$ (trajet optique = 1 cm) dans CH_3CN , 0,1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, solution initiale en noire, après électrolyse exhaustive en rouge ($-1,3$ V vs Ag/Ag^+ pour $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$; $-1,0$ V vs Ag/Ag^+ pour $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{X}]^{n+}$).

Les espèces $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ et $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_3]^+$, quand à elles, sont beaucoup moins stables et de ce fait sont totalement décomposées en fin d'électrolyse préparative. Cette méthode ne

permet donc pas leur caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les caractéristiques UV-visible de l'espèce Rh(I) du complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ont néanmoins pu être obtenues par spectro-électrochimie en couche mince permettant une électrolyse de la solution d'analyse bien plus rapide (Figure 3). Il possède une bande intense dans le domaine du visible à 543 nm ($\epsilon \approx 16000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et deux épaulements à 503 et 632 nm. Dans le domaine UV deux intensives bandes sont situés à 244 et 290 nm. Ce spectre est similaire à celui obtenu par de Sutin et coll.^[13] pour le complexe $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ en solution aqueuse à pH 7 mis à part un décalage pour la bande intense dans le visible (505 nm contre 543 nm dans CH_3CN) vraisemblablement du à un effet de solvant.

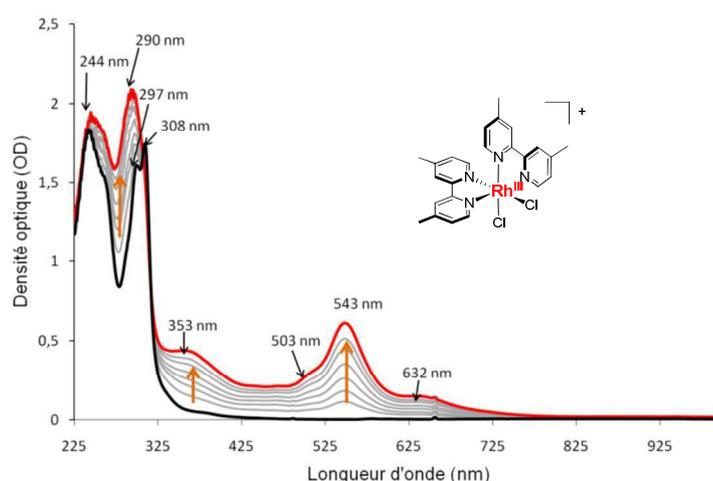
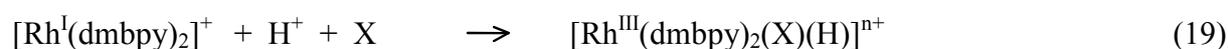


Figure 3 : Evolution des spectres d'absorption UV-visibles dans CH_3CN , 0,1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, du complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (0,865 mM) au cours d'une électrolyse sur grille de platine à -1,3 V vs Ag/Ag^+ ; trajet optique = 1 mm.

III. Evolution de l'électroactivité des complexes en présence d'acide dans CH_3CN et le DMF

III.1. Mise en évidence des intermédiaires hydrures

La capacité de ces complexes à réduire les protons en hydrogène découle de leur propension à former des espèces hydrures par réaction entre un proton et le centre métallique Rh(I) ou Co(I) suivant les équations suivantes ($X = \text{Cl}^-$ ou CH_3CN):



Les hydrures ainsi formés peuvent alors réagir pour libérer du dihydrogène selon différents mécanismes (voir chapitre 1). Afin de mettre en évidence la formation de ces intermédiaires hydrures, l'électroactivité des complexes de rhodium et de cobalt a été étudiée en présence d'un équivalent molaire d'acide *p*-cyanoanilique dans le milieu d'étude (Figure 4, courbes rouges). Cet acide a été choisi car il présente l'avantage de se réduire, sur électrode de carbone, à un potentiel suffisamment cathodique pour permettre d'étudier les processus centrés sur le catalyseur. Il est à noter que les intermédiaires hydrures ont déjà été mis en évidence pour les complexes $[\text{RhCp}^*(\text{L})\text{X}]^+$ ($\text{L} = 2,2'$ bipyridine) par voie électrochimique et se sont avérés également suffisamment stables pour être générés par électrolyses dans CH_3CN contenant un équivalent d'acide formique^[14].

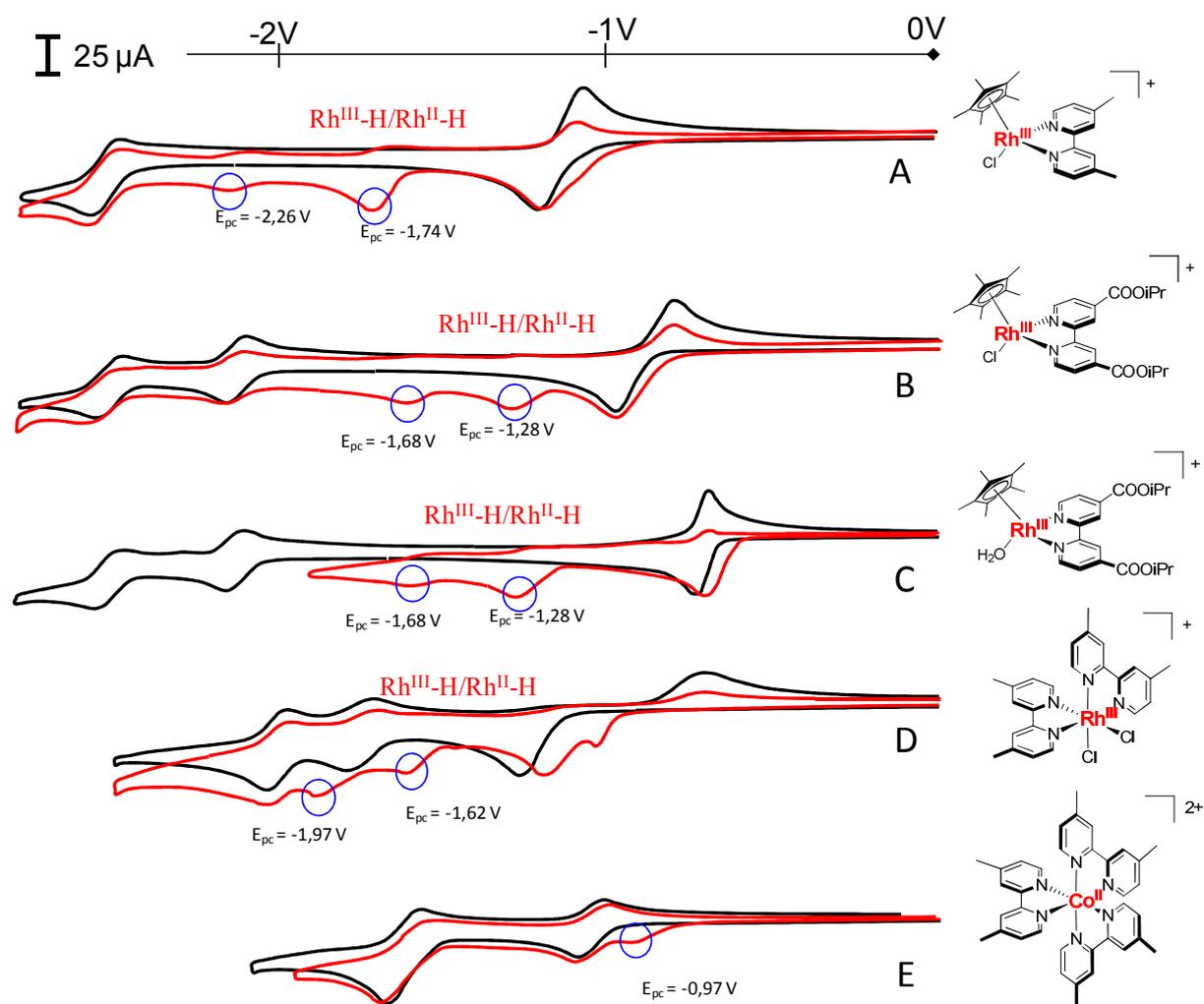


Figure 4 : Courbes de voltamétrie cyclique dans CH_3CN , 0,1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ sur électrode de carbone ($\text{Ø} = 3 \text{ mm}$), $v = 100 \text{ mV/s}$ de solutions contenant 1 mM de : A) $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$; B) $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$; C) $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$; D) $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)$; E) $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3](\text{PF}_6)_2$; en noir complexe seul; en rouge en présence d'un équivalent d'acide *p*-cyanoanilique.

Pour les complexes de type $[\text{RhCp}^*(\text{L})\text{X}]^{n+}$, l'addition d'acide entraîne l'apparition de deux nouvelles vagues de réduction quasi-réversibles situées après la réduction du centre métallique et attribuées respectivement aux deux réductions successives mono-électroniques du complexe hydrure, Rh(III)H en Rh(II)H puis Rh(II)H en Rh(I)H (Eqs. 21 et 22)^[15].



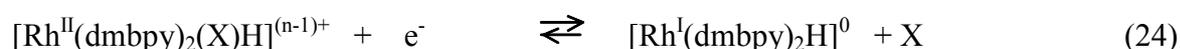
Les potentiels correspondant à ces systèmes sont donnés dans le Tableau 2. Notons que les espèces $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})(\text{H})]^+$ et $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})(\text{H})]$ se réduisent beaucoup plus facilement que les espèces similaires à ligand dmbpy (gain de potentiel de 460 et 580 mV) (Figure 4B et C). Il convient également de souligner que, pour l'ensemble des complexes, la diminution de l'intensité du pic anodique associée à la réoxydation de Rh(I) en Rh(III) peut être expliquée par la régénération de Rh(III) lors du processus catalytique.

Tableau 2 : Récapitulatif des potentiels rédox des catalyseurs étudiés et des complexes hydrures correspondants en présence d'un équivalent d'acide *p*-cyanoanilique dans CH_3CN , 0,1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$.

Complexes	Réduction du centre métallique			E_{p_c}/V ($\text{M}^{\text{III}}\text{-H}/\text{M}^{\text{II}}\text{-H}$)	E_{p_c}/V ($\text{M}^{\text{II}}\text{-H}/\text{M}^{\text{I}}\text{-H}$)
	E_{p_c}/V	E_{p_a}/V	$\Delta E_{p_c}/mV$		
$[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$	-1,22 -1,30 ^a	-1,08 -1,16 ^a	140 140	-1,74 -1,84 ^a	-2,26 nd
$[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{esterbpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$	-0,74	-0,69	50	-1,28	-1,68
$[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{esterbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$	-0,99	-0,81	180	-1,28	-1,68
$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)$	-1,28 -1,36 ^a	-0,72 -0,80 ^a	560 560	-1,62 -1,80 ^a	-1,97 nd
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	-0,88 -0,95 ^a	-0,82 -0,89 ^a	60 60	-1,34 ^[16] -1,44 ^a	nd nd

^a Valeurs mesurées dans le DMF, 0,1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$. ; nd : non déterminé

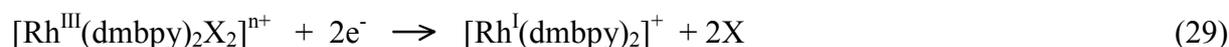
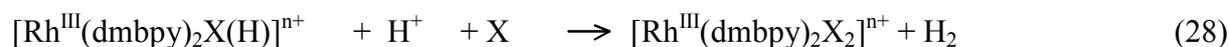
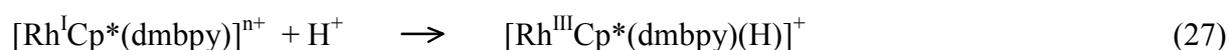
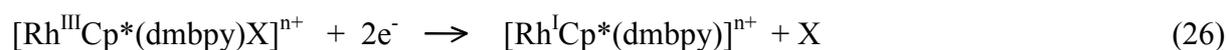
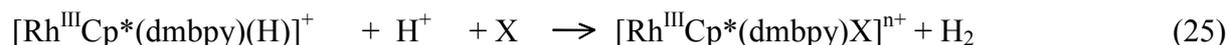
Le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ présente également deux nouvelles vagues de réduction consécutives à la réduction du centre métallique à $E_{p_c} = -1.62$ et -1.97 V en présence d'un équivalent d'acide (Figure 4D). Par analogie avec les complexes à ligands Cp^* , nous avons attribué ces systèmes aux deux réductions successives de l'hydrure Rh(III)H (Eqs. 23 et 24).

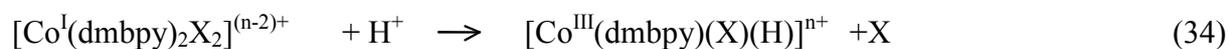
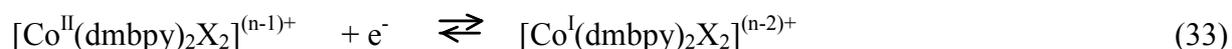
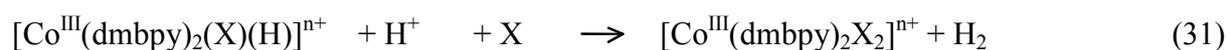
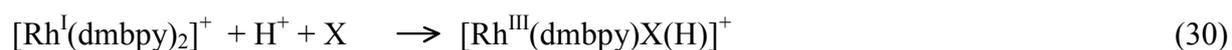


L'électroactivité du complexe $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ est peu modifiée en présence d'un équivalent d'acide, un seul nouveau système irréversible difficilement attribuable est visible à $E_{p_c} = -0.97 \text{ V}$ (Figure 3E), traduisant d'ores et déjà une plus faible réactivité de ce complexe vis-à-vis des protons.

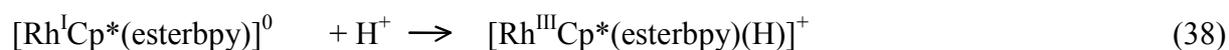
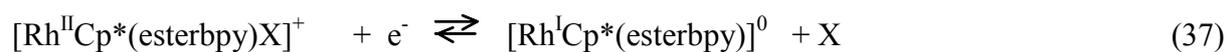
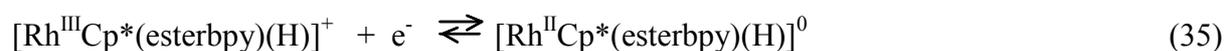
III.2. Réactivité en présence d'un excès d'acide

L'enregistrement des courbes de voltammétrie cyclique lors de l'ajout d'une quantité croissante d'acide dans les solutions de complexes permet de mettre en évidence l'aptitude des différents complexes à catalyser la réduction des protons. Une telle étude a déjà été réalisée dans la littérature pour les cobaloximes mais jamais pour les autres familles de complexes présentées ici. L'effet catalytique est mis en évidence par l'apparition d'une vague irréversible dont l'intensité augmente avec des concentrations croissantes d'acide. Le potentiel de cette vague catalytique va également donner des informations sur le mécanisme catalytique. La Figure 5 présente l'évolution des courbes de voltammétrie cyclique des complexes $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$, $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{X}]^{n+}$, ($\text{X} = \text{Cl}$ et H_2O), $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{16}$ en présence de 1, 6 et 11 équivalents d'acide *p*-cyanoanilique, ainsi que l'électroactivité de cet acide à une concentration de 6 mM. Il apparaît que tous les complexes sont bien des catalyseurs de réduction des protons par voie électrochimique en solvant organique. En effet, pour les complexes $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$, $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$, comme pour le complexe $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (Figure 5A,D,E,F), il apparaît clairement une augmentation importante du courant sur la vague de réduction du centre métallique, Rh(III)/Rh(I) ou Co(II)/Co(I). Cette augmentation du courant est explicable par une régénération des complexes initiaux à l'échelle de temps de la voltammétrie cyclique et est typique d'un processus catalytique. Les équations 25 à 34 résument, pour chacun des complexes, les processus impliqués. Cette augmentation ne peut pas être attribuée à la réduction directe des protons à l'électrode ; celle-ci se produisant à -1.75 V pour l'acide *p*-cyanoanilique (Figure 5G).





Les complexes $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{X}]^{n+}$ présentent un comportement différent, le courant catalytique apparaissant à un potentiel proche de la première vague de réduction du complexe hydrure, $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{H}]^+$ (Figure 5B-C). La présence des groupes esters, attracteur d'électron, diminue la nucléophilie du centre métallique de l'intermédiaire Rh(III)-H qui devient moins réactif à l'attaque électrophile d'un proton. Une réduction de l'hydrure $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{H}]^+$ est donc nécessaire pour l'activité (Eqs. 35 et 36).



Par comparaison des potentiels et de l'intensité des courants catalytiques à concentration équivalente en acide, il s'avère que le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ est, dans ces conditions, un catalyseur plus efficace que les complexes $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$, $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{X}]^{n+}$, ($\text{X} = \text{Cl}$ et H_2O) ou $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ car il possède le courant catalytique le plus intense ainsi que la surtension cathodique la moins élevée. Le courant catalytique pour ce complexe est également plus important que celui observé pour la cobaloxime $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (Figure 5F). En revanche la surtension cathodique demeure plus élevée (-1,08 vs 0,87 V, respectivement). Enfin, notons que la substitution de la bipyridine par des groupements ester s'avère finalement moins avantageuse que prévu car le gain en surtension cathodique pour la réduction catalytique des protons n'est que de 100 mV alors que le complexe $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{Cl}]^+$ se réduit à un potentiel de 230 mV moins cathodique que le complexe $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$.

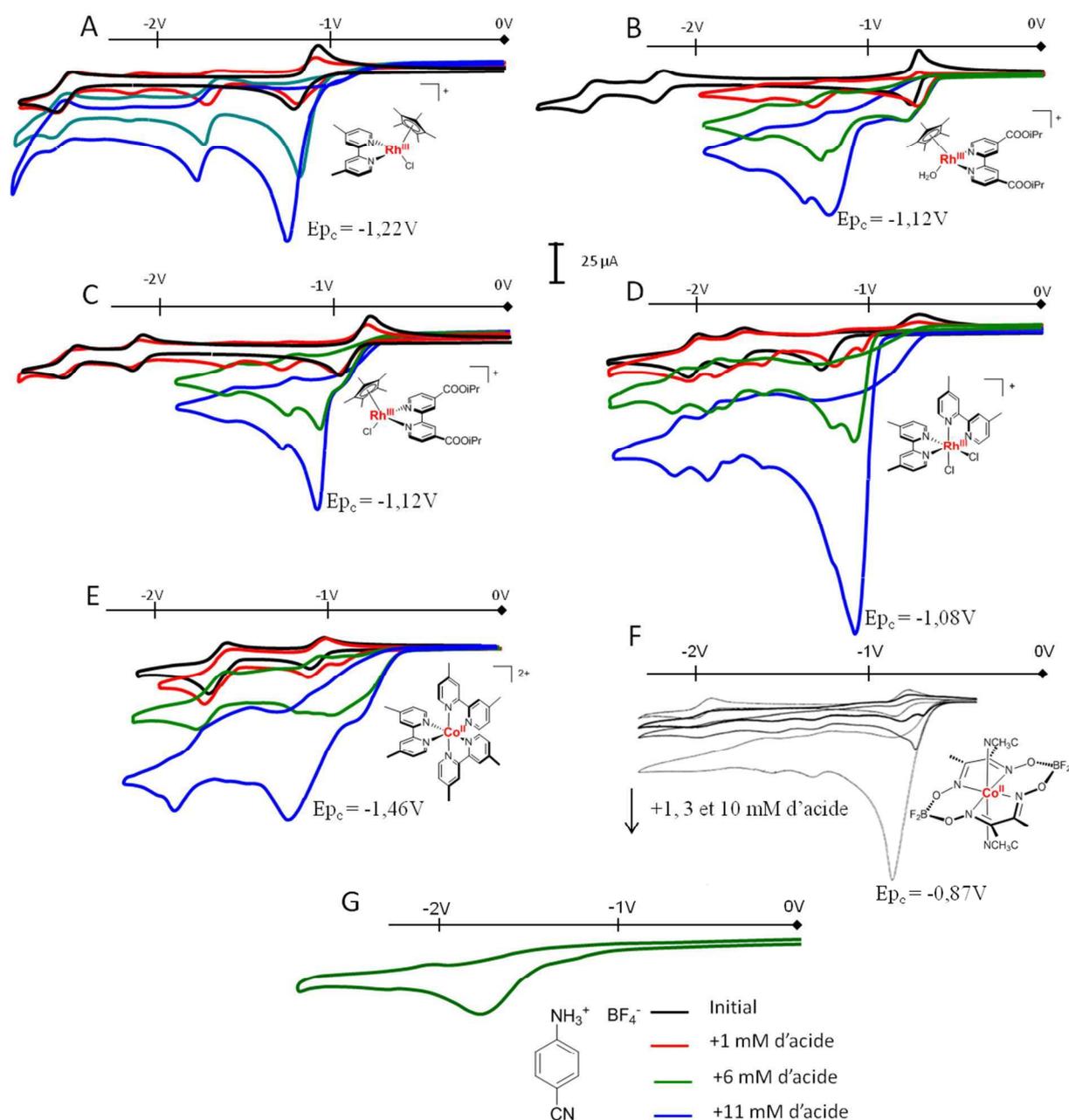


Figure 5 : Courbes de voltammétrie cyclique dans CH_3CN , $0,1 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ sur électrode de carbone ($\varnothing = 3 \text{ mm}$), $v = 100 \text{ mV/s}$ de solutions contenant 1 mM de catalyseur en présence de quantité croissante d'acide : A) $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$; B) $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{H}_2\text{O}](\text{PF}_6)$; C) $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$; D) $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)$; E) $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3](\text{PF}_6)_2$; F) $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ d'après Artero et coll.^[16]; G) acide p -cyanoanilique seul (6 mM).

III.3. Effets de solvant : CH_3CN vs DMF

Les expériences de photocatalyse décrites dans le paragraphe IV seront réalisées dans le DMF car contrairement à CH_3CN ce solvant permet une production d'hydrogène en utilisant le couple $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{TEOA}$ (voir partie IV). L'influence de la nature du solvant sur le mécanisme catalytique a donc également été étudiée (Figure 6) pour les deux complexes les

plus prometteurs, $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$ et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$. Les potentiels rédox de ces deux complexes et de leurs hydrures sont sensiblement similaires dans CH_3N et le DMF. Cependant le courant catalytique n'apparaît plus sur la vague de réduction du métal comme dans CH_3CN , mais est déplacé vers des potentiels plus négatifs correspondant à la réduction des intermédiaires hydrures. Pour le complexe $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$, dans le DMF le courant catalytique apparaît uniquement sur le premier système de réduction de l'hydrure à $E_{\text{pc}} = -1,84 \text{ V}$. Le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ dans le DMF a un comportement légèrement différent, un courant catalytique est en effet observable sur les deux systèmes de réduction de l'hydrure à $E_{\text{pc}} = -1,49$ et $-1,92 \text{ V}$. Ce changement de mécanisme est vraisemblablement dû au caractère basique du DMF qui diminue la concentration effective des protons libres en solution ; les hydrures de rhodium(III) sont donc moins réactifs dans le DMF et nécessitent d'être réduit pour réagir avec les protons.

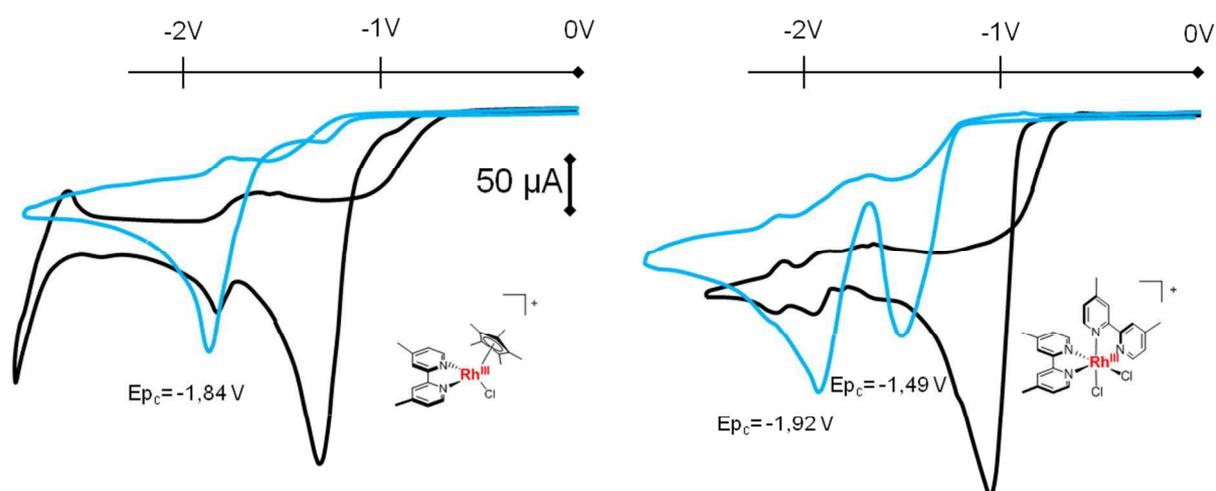


Figure 6 : Courbes de voltammétrie cyclique dans CH_3CN (en noir) ou DMF (en bleu), 0,1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ sur électrode de carbone ($\text{Ø} = 3\text{mm}$), $v = 100 \text{ mV/s}$ de solutions contenant 1mM de catalyseur en présence de 51 mM d'acide *p*-cyanoanilique : à droite $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)$ à gauche $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$.

IV. Photocatalyse de réduction des protons en solvant organique

IV.1. Comparaison de l'activité catalytique des différents catalyseurs associés à PSI et TEOA

Les expériences de photocatalyse ont été réalisées à 298 K dans 5 mL de solution de CH_3CN ou de DMF. L'hydrogène produit est quantifié par chromatographie en phase gazeuse, ce qui permet de calculer le nombre de cycle catalytique effectué par le catalyseur (TON_{Cat}) (voir partie expérimentale).

Nous avons tout d'abord testé les différents complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt dans CH_3CN en association avec $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**) comme photosensibilisateur (Figure 7) et TEOA comme donneur d'électron sacrificiel sous irradiation en lumière visible (400 – 700 nm, lampe Xénon (voir ci-dessous)). Aucune production d'hydrogène n'a pu être détectée. Ces résultats sont comparables à ceux d'Artero et coll.^[17] qui n'ont observé que des traces d'hydrogène (< 1 cycle catalytique) pour les complexes de type cobaloxime ($[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{OH}_2)_2]$ et $[\text{Co}(\text{dmgH}_2)_2(\text{OH}_2)_2]$; Schéma 1) en présence de **PS1** et TEOA sous irradiation en lumière visible (lampe CdI dopé Hg avec filtre passe-haut > 400 nm) dans CH_3CN ou dans l'acétone.

En revanche, en parallèle de ces travaux de thèse, Alberto^[18] a mis en évidence un dégagement d'hydrogène avec un système photocatalytique similaire, en utilisant le DMF comme solvant, qui associe le complexe de cobalt, $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{OAc})_2]$ (Schéma 1) généré *in-situ* comme catalyseur, **PS1** et TEOA. Les conditions optimales de production d' H_2 sont obtenues dans le DMF contenant 100 mM d'acide acétique (AcOH) comme source de protons sous argon et en présence de **PS1** (0.5 mM), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mM), dmgH_2 (6 mM) et TEOA (1 M). Après 9 heures d'irradiation ($\lambda \geq 400$ nm) avec une lampe de rétroprojecteur (250 W Osram Xenophot HLX), un nombre de TON_{Cat} de 32 par rapport au catalyseur a été obtenu. La production d' H_2 est plus rapide lors de la première heure puis décroît significativement lors d'une photolyse prolongée, traduisant l'instabilité du catalyseur et/ou du photosensibilisateur.

Nous avons, dans un premier temps, reproduit cette expérience au laboratoire dans des conditions expérimentales équivalentes avec une lampe Xénon Osram 400 W (puissance de la lampe 1.8 W à 400 nm). La Figure 7 présente les TON_{Cat} obtenus en fonction du temps d'irradiation. Bien que l'allure de la courbe soit similaire à celle obtenue par Alberto et coll.^[18], le nombre de cycle catalytique obtenu après 9 heures d'irradiation est moindre et égale à 18. Cette différence d'activité catalytique peut être expliquée par des différences dans le dispositif expérimental utilisé, comme par exemple, la distance entre l'échantillon et la source lumineuse ou encore, la géométrie de la solution irradiée.

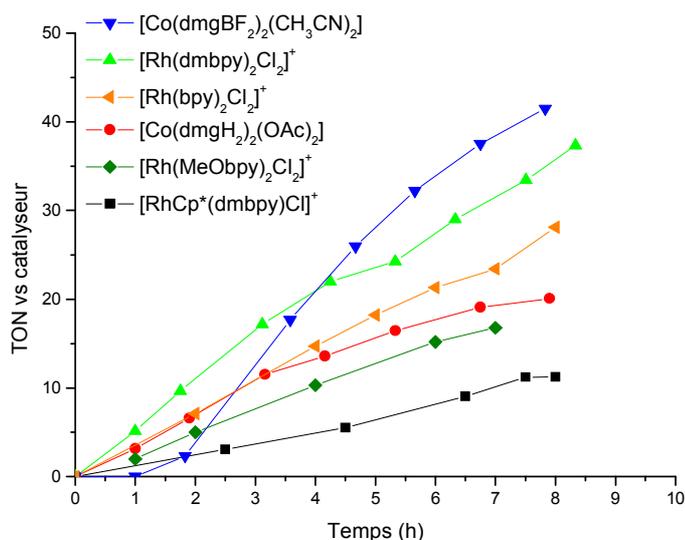


Figure 7 : Production photocatalytique d'hydrogène (TON_{Cat}) en fonction du temps de solutions contenant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**) (5×10^{-4} M), TEOA (1 M), et un catalyseur (1×10^{-3} M) sous irradiation 400-700 nm.

Nous avons ensuite testé les complexes polypyridiniques de Rh(III) et Co(II) ainsi que le complexe $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ dans des conditions expérimentales similaires. Des solutions de DMF contenant le catalyseur (1 mM), **PS1** (0.5 mM), TEOA (1 M) et de l'acide acétique (100 mM) ont été irradiées sous lumière visible ($\lambda \geq 400$ nm, lampe Osram Xénon 400 W) pendant 8 heures. Ces conditions expérimentales, rigoureusement identiques à celles utilisées pour le complexe $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{OAc})_2]$ généré *in-situ*, vont permettre de comparer l'efficacité catalytique relative des différents complexes.

Le Tableau 3 récapitule les performances de l'ensemble des systèmes photocatalytiques étudiés. Il s'avère que l'efficacité relative des différents complexes est en rapport avec celle anticipée par les études en électrochimie analytique.

Le complexe $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ est le plus actif car il réalise 42 TON_{Cat} en 8 heures, soit plus du double du complexe $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{OAc})_2]$ formé *in-situ*, bien que pour ce complexe un temps d'induction de la catalyse d'environ 2 heures soit observé. La stabilité est également plus importante avec une production d'hydrogène quasiment linéaire après 8 heures d'irradiation. La cyclisation par les ponts BF_2 permet donc d'augmenter significativement l'efficacité et la stabilité des dérivés de cobaloximes. Le troisième catalyseur à base de cobalt étudié, $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$, réalise seulement 8 TON_{Cat} et la catalyse est quasiment terminée après 8 heures. Ces résultats confirment que le motif bis-dioxime

conduit à des catalyseurs de cobalt plus efficaces pour la réduction des protons que le motif bis-diimine. V_{H_2} (mL)

Tableau 3 : Récapitulatif des activités catalytiques des systèmes **PS1** (0,5 mM)/catalyseur (1 mM)/TEOA (1 M)/acide dans le DMF sous irradiation en lumière visible (400-700 nm)

Catalyseur (1 mM)	Acide (Concentration)	TON _{Cat}	n_{H_2} (mmol)	V_{H_2} (mL)
[Rh(dmbpy) ₂ Cl ₂] ⁺	AcOH (100 mM)	37	37	1,51
[Rh(dmbpy) ₂ Cl ₂] ⁺	ApTS (100 mM)	23	23	0.94
[Rh(MeObpy) ₂ Cl ₂] ⁺	AcOH (100 mM)	17	17	0.69
[Rh(bpy) ₂ Cl ₂] ⁺	AcOH (100 mM)	28	28	1.14
[RhCp*(dmbpy)Cl] ⁺	AcOH (100 mM)	11	11	0.45
[RhCp*(dmbpy)Cl] ⁺	ApTS (100 mM)	26.5	26.5	1.08
[RhCp*(dmbpy)Cl] ⁺	ApTS (50 mM)	15	15	0.61
[RhCp*(dmbpy)Cl] ⁺	ApCN (100 mM)	2	2	0.08
[RhCp*(dmbpy)Cl] ⁺	ApCN (50 mM)	6.5	6.5	0.26
[RhCp*(esterbpy)Cl] ⁺	AcOH (100 mM)	0	0	0
[Co(dmbpy) ₃] ²⁺	AcOH (100 mM)	8	8	0.32
[Co(dmgh ₂) ₂ (CH ₃ CN) ₂]	AcOH (100 mM)	18	18	0.73
[Co(dmgh ₂) ₂ (CH ₃ CN) ₂]	AcOH (100 mM)	42	42	1.71

En ce qui concerne les complexes de rhodium, le catalyseur le plus actif est le complexe [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ qui permet d'atteindre 37 TON_{Cat} avec une production d'H₂ qui reste linéaire après 8 heures, qui fait que ce catalyseur présente une activité tout à fait comparable au complexe [Co(dmgh₂)₂(CH₃CN)₂] et est probablement plus stable. Le complexe [Rh(bpy)₂Cl₂]⁺, réalisant 28 TON_{Cat} en 8 heures, est un peu moins actif que le complexe [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺, mais présente une stabilité équivalente. La substitution en 4,4' des ligands bipyridines par des fonctions méthoxy légèrement plus électrodonneuses que les fonctions méthyl (complexe [Rh(MeObpy)₂Cl₂]⁺) fait chuter drastiquement l'activité (17 TON_{Cat} contre 37 TON_{Cat}) malgré un potentiel de réduction du centre métallique quasiment identique (Tableau 1). Enfin le complexe [RhCp*(dmbpy)Cl]⁺ a été soumis à un test catalytique dans les mêmes conditions et, là encore, les résultats confirment ceux obtenus par électrochimie, à savoir une activité bien moins importante que pour le complexe [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ (11 TON_{Cat} contre 37 TON_{Cat}). Ce complexe s'avère également moins stable. Enfin, seuls les dérivés [RhCp*(esterbpy)X]ⁿ⁺ ne dégagent pas d'hydrogène et, au cours de la catalyse, un changement important de la couleur (du orange vers le vert) indique l'accumulation de sa forme réduite Rh(I) qui n'est vraisemblablement pas assez basique pour former un hydrure dans ces conditions expérimentales.

IV.2. Utilisation de différents acides organique comme source de protons

Le dernier aspect étudié pour ces systèmes photocatalytiques en milieu organique a été l'influence de la force de l'acide utilisé sur la production d'hydrogène. Les acides *p*-toluène sulfonique (ApTS) *p*-cyanoanilique (ApCN), plus forts que l'acide acétique dans le DMF, ont été utilisés en association avec $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$, afin de voir s'il est possible d'augmenter l'efficacité de la catalyse pour ces complexes (Figure 8).

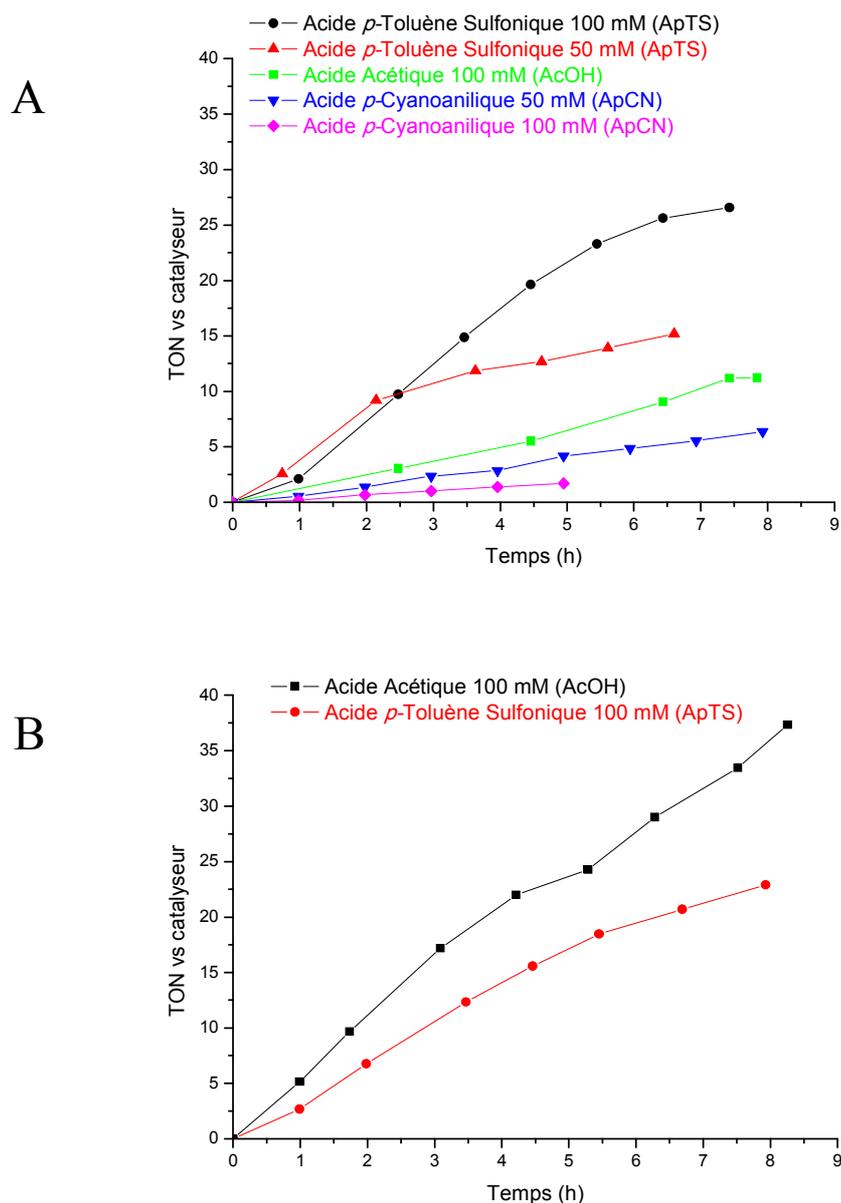


Figure 8 : Production photocatalytique d'hydrogène (TON_{Cat}) sous irradiation 400-700 nm, en fonction du temps de solutions contenant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**) (5×10^{-4} M), TEOA (1 M), $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (1×10^{-3} M) (A) ou $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)$ (B), en présence de différents acides organique.

L'utilisation de l'ApTS en association avec le complexe $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$ permet d'améliorer de façon significative l'activité du système avec 26,5 TON_{Cat} pour une concentration d'acide de 100 mM et 15 TON_{Cat} pour une concentration de 50 mM vs 11 TON_{Cat} pour 100 mM d'AcOH. Une source de protons encore plus forte (ApCN) n'active pas d'avantage le système, bien au contraire car les TON_{Cat} obtenus sont dans ce cas plus faibles : 6,5 en présence de 50 mM d'acide et 2 en présence de 100 mM d'acide. Cette désactivation du système découle probablement de la protonation du donneur d'électrons irréversible TEOA défavorisant le processus de piégeage du photosensibilisateur **PS1** ou rendant possible la réoxydation du Rh(I) par TEOAH^+ (voir paragraphe V).

Le système $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{PS1}/\text{TEOA}$ est encore plus sensible à cette désactivation puisque l'utilisation de l'ApTS à 100 mM divise presque par deux l'activité catalytique (23 TON_{Cat} contre 37 TON_{Cat} avec AcOH à 100 mM).

V. Mécanismes proposés pour ces systèmes photocatalytiques

Les propriétés électrochimiques et photophysiques des différents composants du système photocatalytique (PS/catalyseur/donneur d'électrons/acide) permettent de proposer le mécanisme le plus probable pour la réaction photoinduite de réduction des protons en hydrogène. Les potentiels électrochimiques des différents complexes dans le DMF sont très proches de ceux décrits précédemment dans CH_3CN (Tableau 1). Le photosensibilisateur **PS1** présente dans le DMF, à l'état fondamental, plusieurs couples rédox réversibles dont une oxydation Ru(II) en Ru(III) à $E_{1/2} = +0,98$ V par rapport à Ag/Ag^+ (couple $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) et une première réduction centrée sur le ligand à $E_{1/2} = -1,64$ V (couple $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$) (Schéma 2). Compte tenu de la valeur élevée, en valeur absolue, de ces potentiels standards, les espèces $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ sont respectivement un oxydant et un réducteur fort, capables de réaliser des réactions rédox avec un grand nombre de substrats. Sous l'action de la lumière visible, **PS1** ($\lambda_{\text{max}} = 454$ nm) passe dans un état excité triplet, noté $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ (ou **PS1***), dont les potentiels standards des deux couples $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*} / [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ ont été respectivement estimés à -1,12 V et +0,46 V par différence entre l'énergie de l'état excité **PS1*** ($E_{00}(\text{MLCT}) = 2,1$ eV, déterminée à partir de la phosphorescence de **PS1*** à 77 K : $\lambda_{\text{em}} = 590$ nm) et les potentiels standards des deux couples $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ (Schéma 2). Ces potentiels indiquent que l'état excité est également à la fois un bon oxydant et un réducteur.

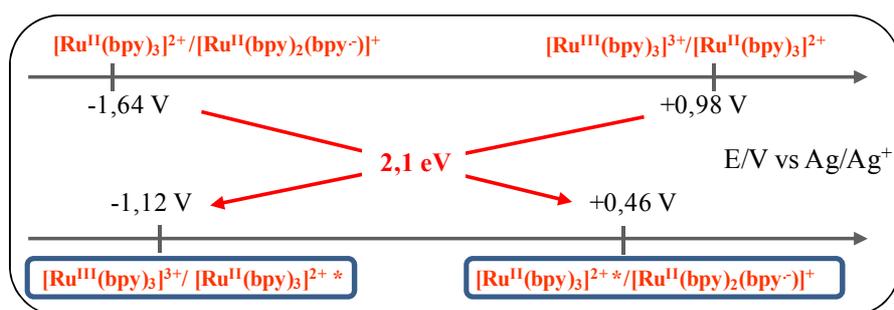


Schéma 2 : Potentiels rédox de **PS1** à l'état fondamental et à l'état excité dans le DMF

Le donneur d'électron sacrificiel utilisé ici, TEOA, s'oxyde de manière irréversible à $0,46 \text{ V}$ vs Ag/Ag^+ pour se décomposer suivant le mécanisme ci-dessous (Schéma 3) :

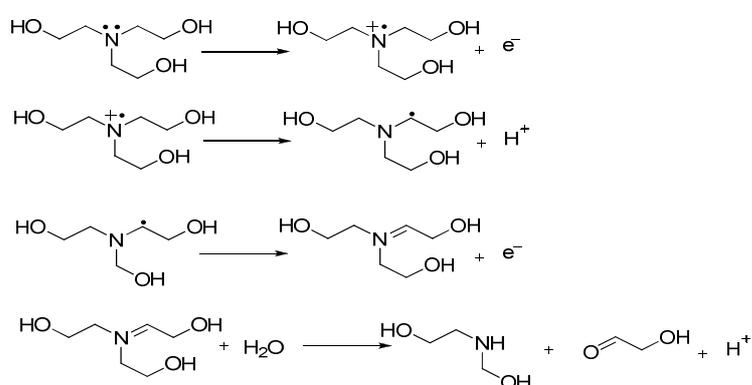
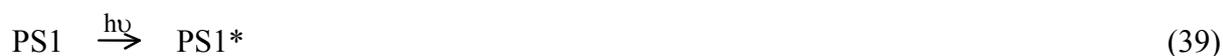


Schéma 3 : Mécanisme d'oxydation irréversible de TEOA

Si l'on considère le potentiel de réduction des différents constituants du système, les cycles catalytiques représentés sur la Figure 9 peuvent être proposés pour les catalyseurs de rhodium(III) et de cobalt(II). L'état excité **PS1*** photogénéré réagit avec TEOA (piégeage réductif), et génère la forme réduite du photosensibilisateur $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ (Figure 9A-B, étape 1) (Eqs. 39 et 40) bien que leurs potentiels redox soient similaires.



Cela peut être expliqué par l'oxydation irréversible de TEOA ainsi que par sa concentration très importante vis-à-vis de **PS1** déplaçant de manière suffisante l'équilibre réactionnel.

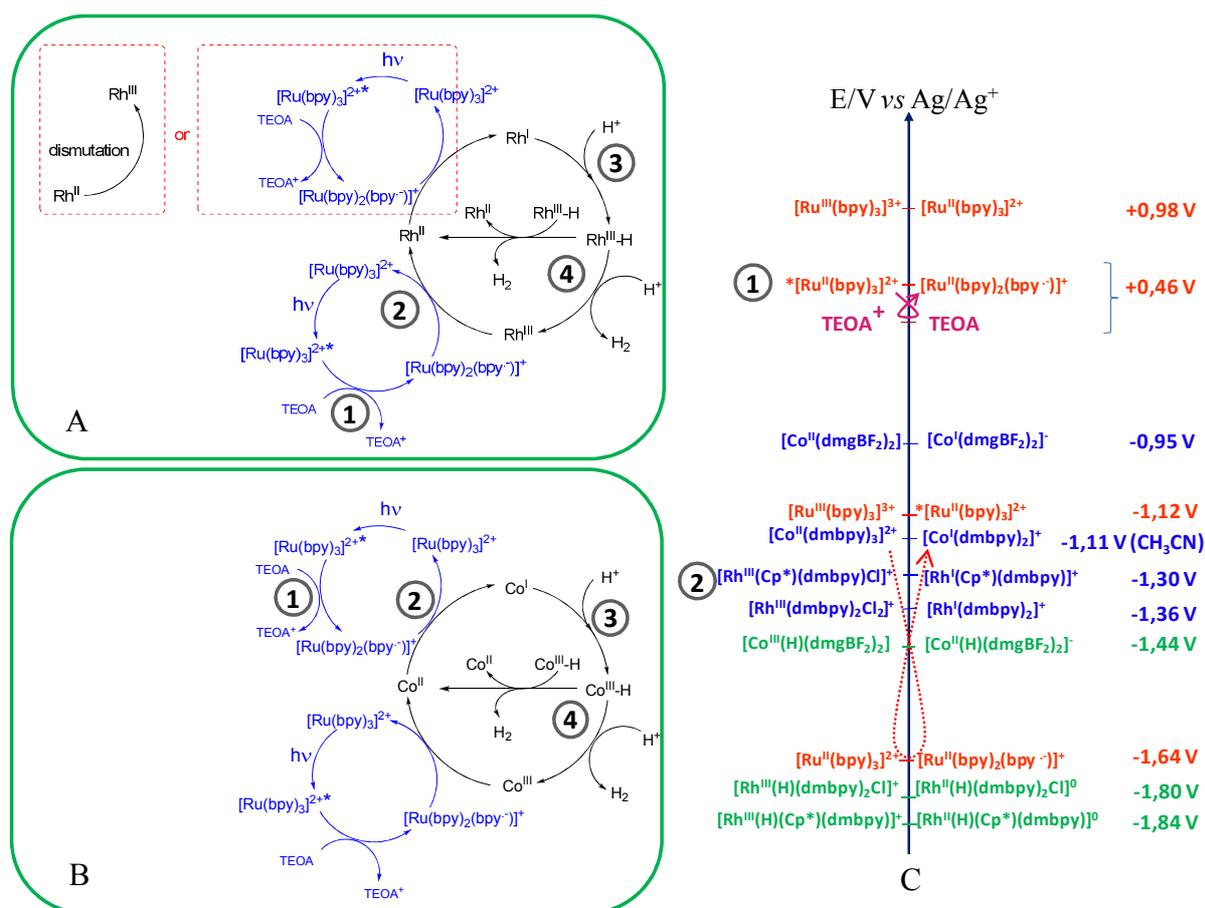


Figure 9 : Mécanismes catalytiques proposés pour les complexes de rhodium(III) (A) et pour les complexes de cobalt(II) (B) et échelle de potentiel des différents complexes et du photosensibilisateur dans le DMF (C).

L'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ ($E_{1/2} = -1.64 \text{ V}$ ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$)) fortement réductrice peut alors réduire à un électron le centre métallique du catalyseur (Figure 9, étape 2) et former, dans le cas des complexes de rhodium, une espèce réduite Rh(II), immédiatement réduite en Rh(I) par un second transfert électronique via l'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ ou par dismutation (Figure 9A). Dans le cas du cobalt, lors du premier cycle catalytique, un seul transfert électronique se produit, le complexe étant initialement à l'état d'oxydation Co(II) (Figure 9B, étape 2). L'espèce réduite M(I) (M = Rh ou Co) réagit alors avec un proton pour former un hydrure M(III)-H (Figure 9A-B, étape 3). Plusieurs chemins réactionnels peuvent alors avoir lieu pour libérer l'hydrogène (Figure 9A-B, étape 4) : réaction de l'hydrure avec un proton supplémentaire comme représenté dans la Figure 9 régénérant l'espèce Rh(III) initiale ou Co(III) ou par réaction de deux hydrures entre eux. Enfin, une troisième possibilité, qui n'est pas représentée sur la Figure 9, est la réduction de l'espèce hydrure M(III)-H par $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$, pour former un hydrure M(II)-H, plus réactif, capable de libérer H₂ par réaction avec un proton. Ce mécanisme n'est cependant

envisageable que dans le cas des complexes cobaloxime, la réduction de l'hydrure par l'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ étant dans ce cas plus favorable ($\Delta G = -0,2 \text{ eV}$) (Figure 9C).

Il convient de souligner que l'état excité de **PS1** peut également être piégé selon une voie oxydative par réaction avec le catalyseur (Eq. 41) :



Le mécanisme oxydatif est très défavorisé dans la plupart des cas ($\Delta G > 0$) mais est envisageable pour les complexes cobaloximes. Malgré cela, les solutions catalytiques étant très concentrées en TEOA, cette voie reste probablement largement minoritaire.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la réactivité de différents complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt pour la catalyse de réduction des protons en solvant organique par voie électrochimique puis par voie photochimique en association avec le photosensibilisateur **PS1** et TEOA. Les études d'électrochimie analytique en présence d'acide ont permis de mettre en évidence la formation d'intermédiaires réactionnels de type hydrure et ont apporté des informations sur les mécanismes catalytiques. Il a également été mis en évidence que le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ possède l'activité catalytique la plus intéressante et que celle-ci est très comparable à celle des cobaloximes, qui sont, à ce jour parmi les complexes les plus efficaces en milieu organique. Les complexes de rhodium présentant l'avantage d'être bien plus stables en solution purement aqueuse que les dérivés cobaloximes,^[3a] ils seront des catalyseurs de choix pour le développement de systèmes actifs et efficaces en milieu purement aqueux qui est l'un des objectifs ambitieux de ce travail de thèse. De telles études seront développées dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] a) J. Hawecker, J. M. Lehn and R. Ziessel, *New J. Chem.* **1983**, 7, 271-277; b) M. Kirch, J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1345-1384; c) C. V. Krishnan and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2141-2142.
- [2] a) S. Losse, J. G. Vos and S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2492-2504; b) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 7238-7266.
- [3] a) B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3404-3412; b) M. Guttentag, A. Rodenberg, R. Kopelent, B. Probst, C. Buchwalder, M. Brandstätter, P. Hamm and R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 59-64; c) C. C. L. McCrory, C. Uyeda and J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3164-3170.
- [4] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7502-7510.
- [5] J. Dong, M. Wang, P. Zhang, S. Yang, J. Liu, X. Li and L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 15089-15096.
- [6] a) S. Cosnier, A. Deronzier and N. Vlachopoulos, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1989**, 1259-1261; b) I. M. F. De Oliveira, J. C. Moutet and N. Vlachopoulos, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 291, 243-249; c) I. M. F. De Oliveira and J. C. Moutet, *J. Mol. Catal.* **1993**, 81, L19-L24; d) I. M. F. De Oliveira and J. C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 361, 203-210.
- [7] S. Fukuzumi, T. Kobayashi and T. Suenobu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 728-731.
- [8] E. D. Cline, S. E. Adamson and S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10378-10388.
- [9] S. Metz and S. Bernhard, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7551-7553.
- [10] U. Kölle, B. S. Kang, P. Infelta, P. Comte and M. Grätzel, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1869-1880.
- [11] G. Kew, K. DeArmond and K. Hanck, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 727-734.
- [12] I. M. D. Olivera, *Thèse de doctorat 1992, Université Joseph Fourier Grenoble 1, Laboratoire LEOPR.*
- [13] M. Chou, C. Creutz, D. Mahajan, N. Sutin and A. P. Zipp, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3989-3997.
- [14] a) C. Caix, S. ChardonNoblat, A. Deronzier, J. C. Moutet and S. Tingry, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 540, 105-111; b) C. Caix, S. ChardonNoblat and A. Deronzier, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 434, 163-170; c) C. Caix, S. ChardonNoblat, A. Deronzier and R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 362, 301-304.
- [15] a) C. Caix, *Thèse de doctorat 1996, Université Joseph Fourier Grenoble 1, Laboratoire LEOPR*; b) A. Deronzier and J.-C. Moutet, *Platinum metals rev.* **1998**, 42, 60-68.
- [16] C. Baffert, V. Artero and M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1817-1824.
- [17] A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl and M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 564-567.
- [18] B. Probst, C. Kolano, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1836-1843.

Chapitre 3

Systèmes photocatalytique de réduction des protons en milieu aqueux associant des catalyseurs de rhodium à des photosensibilisateurs de ruthénium ou d'iridium.

I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, un grand nombre de systèmes photocatalytiques moléculaires de réduction des protons en hydrogène très efficaces, en termes de nombre de cycles catalytiques, a été publié ces dernières années en milieu homogène. Ces systèmes, qui associent généralement un photosensibilisateur, un catalyseur et un donneur d'électron sacrificiel, opèrent en grande majorité en milieu organique ou en milieu hydro-organique.^[1] Comme décrit dans le premier chapitre de ce manuscrit de thèse, ceux opérant en milieu purement aqueux demeurent rares^[2] bien que cela soit une condition nécessaire pour leur application ultérieure dans des dispositifs photo-électrochimique de dissociation de l'eau.^[2b, c, 3] Dans la majorité des cas, ces systèmes photocatalytiques sont modérément efficaces dans l'eau pure en raison, en particulier, de la rapide désactivation du catalyseur dans ce solvant, et ceux excédant 100 cycles catalytiques par rapport au catalyseur (noté TON_{Cat}) sont limités à quelques exemples que nous rappellerons ici. Le premier système très actif, affichant plus de 1000 TON_{Cat} , a été décrit par Oishi^[2g] à la fin des années 80 puis réétudié par Bauer et coll.^[2i] en 1994. Ce système, fonctionnant de manière optimale à pH 5,0, comprend le complexe $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**) comme photosensibilisateur, un catalyseur de Wilkinson hydrosoluble $\text{Na}_3[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpm})_3\text{Cl}]$ (dpm = diphenylphosphinobenzene-m-sulphonate) (Schéma 1) et l'acide ascorbique (H_2A , 0,1 M) comme donneur d'électron sacrificiel^[2g]. Les autres exemples très récents, ont été publiés en parallèle des travaux réalisés dans ce chapitre. Fukuzumi et coll.^[2k] ont décrit en 2011 un système photocatalytique similaire à celui de Oishi utilisant **PS1**, un tampon $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (NaHA : ascorbate de sodium) (1.1 M), et le complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ à la place du catalyseur de Wilkinson (Schéma 1). L'efficacité maximum de ce système, obtenue à pH 3,6, conduit à 100 TON_{Cat} . Le remplacement du catalyseur de rhodium par le complexe bi-métallique $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{H}_2\text{O})(\text{bpm})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2](\text{SO}_4)_2$ (bpm = 2,2'-bipyrimidine) augmente les TON_{Cat} jusqu'à 400. Alberto et coll.^[2c] ont ensuite rapporté en 2012 le premier système photocatalytique efficace dans l'eau utilisant un catalyseur à base de métal non noble, la cobaloxime $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Br}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$ ($\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\} = \text{N}^2, \text{N}^{2'}\text{-propanediylbis(2,3-butanedione 2-imine 3-oxime)}$). Ce complexe, associé au photosensibilisateur de rhénium $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{py})(\text{bpy})](\text{TfIsO})$ (py = pyridine; TfIsO⁻ = trifluoromethanesulfonate anion) et à $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (1,0 M) peut atteindre 107 TON_{Cat} après un irradiation prolongée de 30 h à pH 4,0.

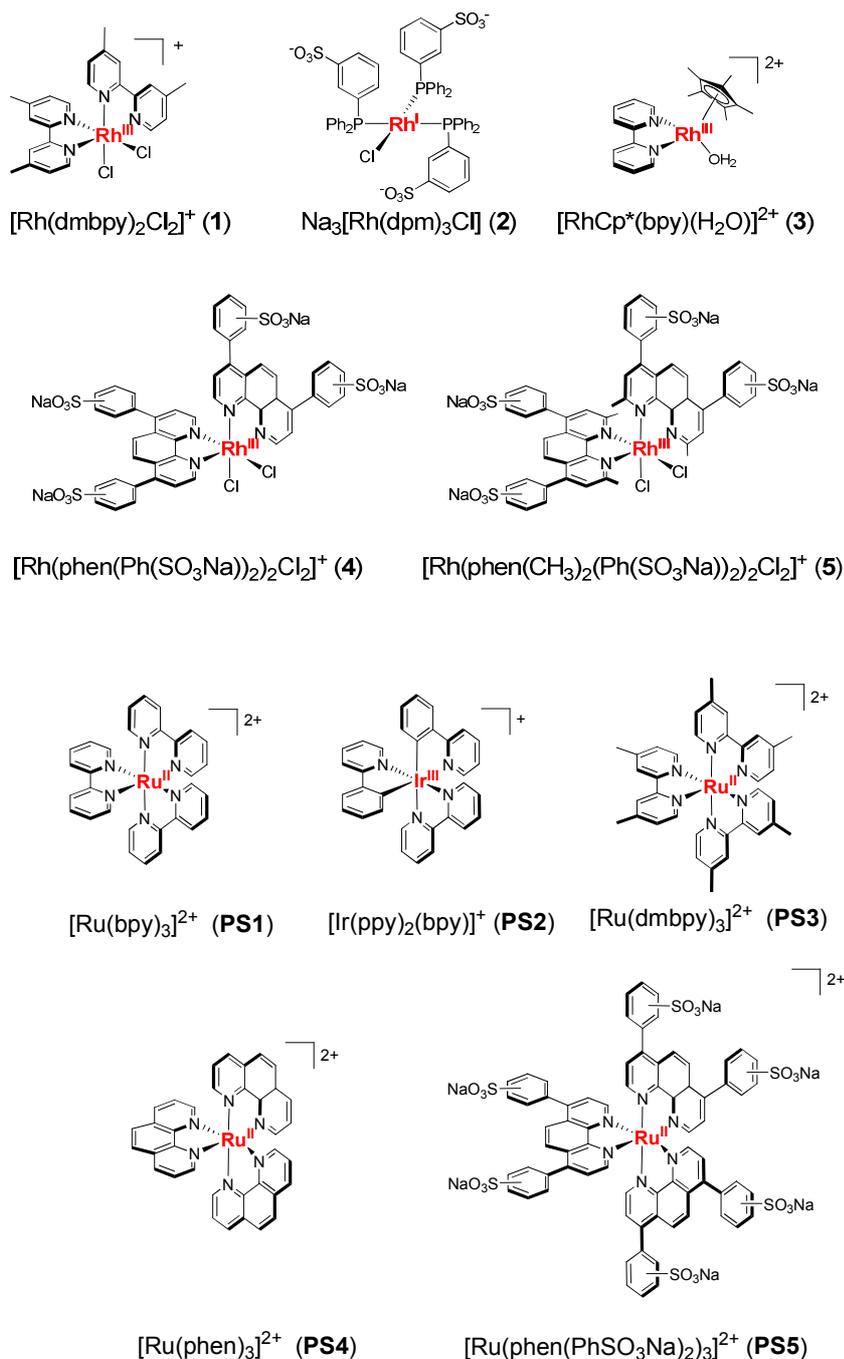


Schéma 1 : Catalyseurs de réduction des protons à base de rhodium et photosensibilisateurs de ruthénium et d'iridium étudiés

Cependant, au contraire des systèmes précédents utilisant **PS1**^[2g, 2k] et qui fonctionnent efficacement sous irradiation dans le domaine du visible (400 – 700 nm), ce système requière une irradiation à 380 nm. Un système photocatalytique plus efficace, également basé sur un catalyseur de cobalt, a été rapporté by Zhao et coll.^[4] durant la rédaction de ce manuscrit. Lors d'une irradiation à 450 nm, le complexe de cobalt, stabilisé par un ligand pentadentate nitrogéné, associé à **PS1** (5×10^{-4} M) et à H_2A (0,1 M) dans un tampon acétate (1 M) à pH 4, réalise 450 TON_{Cat} pour une concentration en catalyseur de 5×10^{-5} M. Les TON_{Cat} augmentent

drastiquement lorsque la concentration en catalyseur diminue à 5×10^{-7} M pour atteindre 4400 en présence de **PS1** à la concentration de 5×10^{-4} M. Ce système est cependant limité par sa faible stabilité, qui n'excède pas deux heures quelque soit la concentration en catalyseur utilisée.

Dans ce contexte, nous nous sommes tout d'abord intéressé dans ce chapitre, à l'évaluation des performances pour la réduction des protons en milieu purement aqueux du catalyseur de rhodium le plus actif en milieu organique, le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (voir chapitre 2). Ce complexe a été utilisé en association avec **PS1** comme photosensibilisateur et en présence d'un tampon $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (1,1 M). Afin de comparer l'efficacité relative de ce catalyseur pour la réduction des protons à celle des catalyseurs $\text{Na}_3[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpm})_3\text{Cl}]$ et $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ utilisés respectivement par Oishi^[2g] et Fukuzumi^[2k], les trois catalyseurs ont été testés dans les mêmes conditions expérimentales à l'exception du pH qui a été optimisé pour chaque catalyseur. Les performances du système **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (1,1 M) ont été également comparées avec celles de systèmes modifiés, dans lesquels les complexes $[\text{Rh}(\text{phen}(\text{Ph}(\text{SO}_3\text{Na}))_2)_2\text{Cl}_2]^+$ et $[\text{Rh}(\text{phen}(\text{CH}_3)_2(\text{Ph}(\text{SO}_3\text{Na}))_2)_2\text{Cl}_2]^+$ remplacent $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et les complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_3]^{n+}$ (L = dmbpy (**PS3**), phen (**PS4**) et phen(PhSO_3Na)₂ (**PS5**)), ainsi que le complexe d'iridium $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ (**PS2**) (ppy = 2-phenyl-pyridine) se substituent au photosensibilisateur **PS1** (Schéma 1).

Les limites de performances du complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ont été aussi évaluées en faisant varier la concentration de ce complexe vis-à-vis de celle du photosensibilisateur **PS1**. Enfin le mécanisme réactionnel du système photocatalytique **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ a été examiné en détail, notamment par des mesures spectroscopiques d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde.

II. Optimisation du pH pour la production d'hydrogène avec le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ associé à PS1 et NaHA/H₂A

Les expériences de production photocatalytique d'hydrogène ont été réalisées à 298 K dans l'eau déionisée (5 mL) avec différentes concentrations relatives de photosensibilisateur /catalyseur en présence de NaHA et de H₂A (concentration totale $[\text{NaHA}] + [\text{H}_2\text{A}]$ égale à 1,1 M), et sous irradiation dans le domaine des longueurs d'onde du visible entre 400 et 700 nm (lampe xénon 400 W munie d'un filtre passe bande 400-700 nm). L'hydrogène photogénéré a été quantifié par chromatographie en phase gaz ce qui a permis de calculer le nombre de cycle catalytique réalisé par chaque molécule de catalyseur (TON_{Cat}) en fin d'expérimentation (après l'arrêt du dégagement de H₂) et la fréquence initiale des cycles catalytiques ($\text{TOF}_{\text{Cat}} = \text{TON}_{\text{Cat}}/\text{h}$) (voir partie expérimentale).

Le système photocatalytique **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ /NaHA/H₂A est actif entre pH 2,0 et pH 5,5, avec un maximum d'activité catalytique à pH 4,0 (Figure 1). A ce pH, les concentrations de NaHA et de H₂A sont en quantité équimolaire (0,55 M) (Tableau 1).

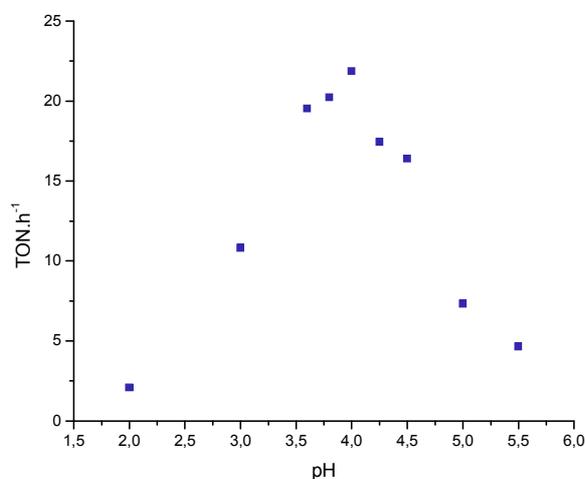


Figure 1 : Production photocatalytique d'hydrogène (exprimer en TON_{Cat}) après la première heure d'irradiation (400 - 700 nm) d'une solution aqueuse dégazée de **PS1** (2×10^{-4} M) et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (1×10^{-4} M) en fonction du pH de la solution fixé par le ratio H₂A/NaHA ($[\text{H}_2\text{A}] + [\text{NaHA}] = 1,1$ M).

Les expériences de contrôle réalisées à pH 4,0 en absence de **PS1** ou du couple NaHA/H₂A ne montrent aucune production d'hydrogène. Cependant, une faible production d'hydrogène a été observée pour des solutions contenant uniquement **PS1** et NaHA/H₂A lorsque la concentration de **PS1** atteint 5×10^{-4} M (Figure 2).

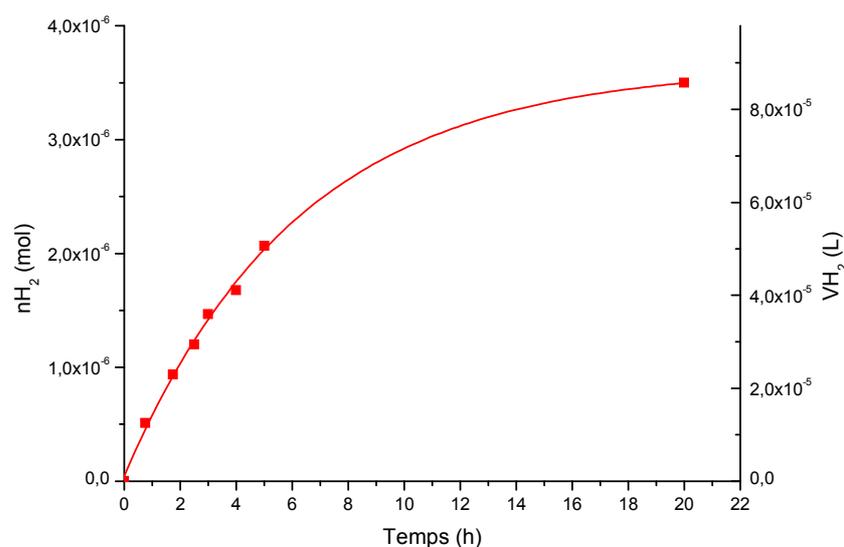


Figure 2 : Production d'hydrogène sous irradiation (400-700 nm) d'une solution à pH 4,0 de **PS1** (5×10^{-4} M) et H₂A (0,55 M)/NaHA (0,55 M).

Une production d'H₂ similaire a déjà été observée par Sutin et coll.^[2d] Cette quantité d'hydrogène, provenant seulement de **PS1** ne peut être considérée comme négligeable, particulièrement pour les expériences impliquant de faibles concentrations en catalyseur ($\leq 1 \times 10^{-5}$ M), et a été systématiquement soustraite de la quantité totale d'H₂ produite conduisant à des valeurs corrigées de TON_{Cat} et TOF_{Cat} (notés $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ et $\text{TOF}_{\text{Cat}}^*$, respectivement).

Tableau 1 : Concentration de H₂A et de NaHA à un pH donné en solution aqueuse pour une concentration totale $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{NaHA}]$ égale à 1,1 M.

pH	[H ₂ A]/M	[NaHA]/M
2.0	1.09	0.01
3.0	1.00	0.1
3.6	0.79	0.31
3.8	0.67	0.43
4.0	0.55	0.55
4.25	0.40	0.70
4.5	0.26	0.84
5.0	0.10	1.00
5.5	0.03	1.07
6.0	0.01	1.09

Par ailleurs, il a été montré^[5] que le rhodium colloïdal en solution aqueuse peut promouvoir la réduction des protons en hydrogène. Afin d'exclure la formation de rhodium colloïdal durant le processus photocatalytique avec le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$, une expérience d'empoisonnement au mercure a été réalisée (voir partie expérimentale) sur le système

PS1/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺/NaHA/H₂A. En effet la capacité du mercure à former des amalgames avec des métaux colloïdaux ou à s'adsorber à la surface de nanoparticules de catalyseurs métalliques est connue et l'empoisonnement au mercure de solutions de rhodium colloïdal a déjà reporté dans la littérature^[6]. L'ajout d'un large excès de mercure n'ayant aucune influence notable sur l'activité catalytique du complexe [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺, il est clair qu'aucune formation significative de rhodium colloïdal ne se produit lors de la production photocatalytique d'H₂ dans notre système photocatalytique.

III. Comparaison de l'efficacité du système photocatalytique **PS1**/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺/NaHA/H₂A avec des systèmes similaires utilisant d'autres catalyseurs de rhodium

Les résultats obtenus pour l'ensemble des expériences décrites dans ce paragraphe sont récapitulés dans le Tableau 2.

Les premières expériences de production photochimique d'hydrogène ont été réalisées avec le système **PS1**/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺/NaHA/H₂A dans des rapports **PS1**: [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ de 1 : 1 (1 × 10⁻⁴ M : 1 × 10⁻⁴ M) et 10 : 1 (1 × 10⁻⁴ M : 1 × 10⁻⁵ M). Elles montrent que le système est très actif avec l'obtention de 120 et 320 TON_{Cat} respectivement, à pH 4,0 (Figure 3 A,B).

Afin de comparer l'efficacité du complexe [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ à celle des catalyseurs de rhodium [Rh(dpm)₃Cl]³⁻ et [RhCp*(bpy)(H₂O)]²⁺ précédemment décrits^[2g, 2k], ces complexes ont alors été substitués à [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ dans notre dispositif expérimental tout en conservant des concentrations et des rapports photosensibilisateur/catalyseur identiques. Le pH des solutions a été, quant à lui, ajusté à 5,0 pour [Rh(dpm)₃Cl]³⁻ et 3,6 pour [RhCp*(bpy)(H₂O)]²⁺, ce qui correspond, d'après la littérature^[2g, 2k], aux conditions optimales pour ces catalyseurs. Le catalyseur de Wilkinson hydrosoluble, [Rh(dpm)₃Cl]³⁻, avec 12,5 et 57 TON_{Cat} pour les ratios 1:1 (Figure 3A) et 10:1 (Figure 3B) à pH 5,0 s'avère bien moins actif que le complexe [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺. En effet l'activité diminue d'un facteur dix pour le rapport 1:1 et de plus d'un facteur cinq fois pour le rapport 10 : 1 ; de plus la stabilité dans le temps est plus faible. Ces résultats sont très différents de ceux décrits par Oishi qui a réussi à réaliser plus de 1000 TON_{Cat} bien que les conditions soient légèrement différentes : **PS1** (2 × 10⁻⁴ M) / [Rh(dpm)₃Cl]³⁻ (2 × 10⁻⁴ M) / NaHA/H₂A (0,1 M) à pH 5,0. L'utilisation des mêmes concentrations qu'Oishi dans notre dispositif expérimental ne permet pas d'augmenter de

manière significative l'activité catalytique du système qui réalise alors seulement 17,6 TON_{Cat} (Figure 4, Tableau 2).

Tableau 2 : Activité photocatalytique des différents systèmes étudiés en solution purement aqueuse en terme de TON_{Cat}, TOF_{Cat} et de quantité d'hydrogène produit (n_{H_2}). Expériences réalisées à température ambiante (25 °C) dans l'eau (5 mL) avec un couple photosensibilisateur (PS)/catalyseur (Cat = [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ (1), [Rh(dpm)₃Cl]³⁻ (2), [RhCp*(bpy)(H₂O)]²⁺ (3), [Rh(phen(Ph(SO₃Na))₂)₂Cl₂]⁺ (4) [Rh(phen(CH₃)₂(Ph(SO₃Na))₂)₂Cl₂]⁺ (5)) à différentes concentrations relatives, en présence de NaHA et H₂A ([H₂A] + [NaHA] = 1.1 M), sous irradiation en lumière visible (400 - 700 nm)

PS (conc/M)	Cat (conc/M)	pH	PS:Cat ratio	TON _{Cat} ^a (TON _{Cat} [*]) ^d	TOF _{Cat} ^b (TOF _{Cat} [*]) ^d	n_{H_2} (n_{H_2} *) ^{c d} (μmol)
PS1 (5x10 ⁻⁴)	1 (1x10 ⁻⁵)	4,0	50:1	680 (640)	408 (381)	34 (32)
PS1 (1x10 ⁻⁴)	1 (1x10 ⁻⁵)	4,0	10:1	320	294	16
PS1 (2x10 ⁻⁵)	1 (1x10 ⁻⁵)	4,0	2:1	150	111	7,5
PS1 (1x10 ⁻⁵)	1 (1x10 ⁻⁵)	4,0	1:1	110	96	5,6
PS1 (1x10 ⁻⁴)	1 (1x10 ⁻⁴)	4,0	1:1	120	25	45
PS1 (1x10 ⁻⁴)	1 (1x10 ⁻⁵)	4,0	10:1	320	276	16
PS1 (1x10 ⁻⁴)	1 (5x10 ⁻⁶)	4,0	20:1	480	396	12,5
PS1 (1x10 ⁻⁴)	1 (1x10 ⁻⁶)	4,0	100:1	540	396	2,6
PS1 (5x10 ⁻⁴)	1 (1x10 ⁻⁴)	4,0	5:1	240 (236)	48 (47)	120 (118)
PS1 (5x10 ⁻⁴)	1 (1x10 ⁻⁵)	4,0	50:1	680 (640)	408 (381)	34 (32)
PS1 (5x10 ⁻⁴)	1 (5x10 ⁻⁶)	4,0	100:1	945 (865)	812 (743)	23,5(21,6)
PS1 (5x10 ⁻⁴)	1 (1x10 ⁻⁶)	4,0	500:1	1410 (1010)	1202 (857)	7 (5)
PS1 (1x10 ⁻⁴)	1 (1x10 ⁻⁵)	7,0	10:1	<10 ^d	nd	traces ^e
PS1 (1x10 ⁻⁴)	2 (1x10 ⁻⁴)	5,0	1:1	12,5	nd	6
PS1 (1x10 ⁻⁴)	2 (1x10 ⁻⁵)	5,0	10:1	57	94,5	2,9
PS1 (2x10 ⁻⁴)	2 (2x10 ⁻⁴)	5,0	1:1	17,6 ^f	nd	17,6
PS1 (1x10 ⁻⁴)	3 (1x10 ⁻⁴)	3,6	1:1	6,5	nd	3,3
PS1 (1x10 ⁻⁴)	3 (1x10 ⁻⁵)	3,6	10:1	108	63	5,4
PS1 (2x10 ⁻⁵)	4 (2x10 ⁻⁵)	4,0	1:1	traces	nd	nd
PS1 (2x10 ⁻⁵)	5 (2x10 ⁻⁵)	4,0	1:1	90	nd	nd

^aTON_{Cat} est le nombre maximum de cycle catalytique effectué par le catalyseur. ^bTOF_{Cat} (TOF_{Cat} = TON_{Cat}/h) est la fréquence initiale des cycles catalytiques calculée lors des vingt premières minutes d'irradiation. ^c n_{H_2} est le nombre de moles total d'hydrogène produit lors de l'expérience. ^dTON_{Cat}^{*}, TOF_{Cat}^{*} et n_{H_2} * sont respectivement les valeurs corrigées des TON_{Cat}, TOF_{Cat} et n_{H_2} obtenues en soustrayant la production d'hydrogène d'une solution de PS1 à la concentration de 5 x 10⁻⁴ M, en l'absence de catalyseur. ^eDans cette expérience TEOA (0,42 M) a été utilisée en tant que donneur d'électrons au lieu de NaHA, le pH a été ajusté à 7,0 par ajout de H₂SO₄. ^fExpérience réalisée avec une concentration [H₂A] + [NaHA] = 0,1 M. nd : non déterminé.

Par ailleurs, dans nos conditions expérimentales, avec 108 TON_{Cat} à pH 3,6 pour le ratio 10 : 1 (Figure 3B), le système photocatalytique de Fukuzumi utilisant le catalyseur [RhCp*(bpy)H₂O]²⁺ est environ trois fois moins actif que le système PS1/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺. Il est à noter que Fukuzumi et coll.^[2k] ont également rapporté un TON_{Cat} d'environ 100 bien que le dispositif expérimental et les concentrations en photosensibilisateur et catalyseur soient très différentes (PS1 (2 x 10⁻³ M)/[RhCp*(bpy)(H₂O)]²⁺ (1 x 10⁻³ M)/NaHA/H₂A (1.1 M)). Cependant, dans notre dispositif expérimental, si on augmente la concentration du catalyseur

$[\text{RhCp}^*(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ à 1×10^{-4} M (ratio **PS1**: $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ de 1 : 1), l'activité catalytique chute fortement pour atteindre seulement 6,5 TON_{Cat} (Figure 3A, Tableau 2). Cette observation suggère que des phénomènes de désactivation ont lieu à forte concentration en catalyseur.

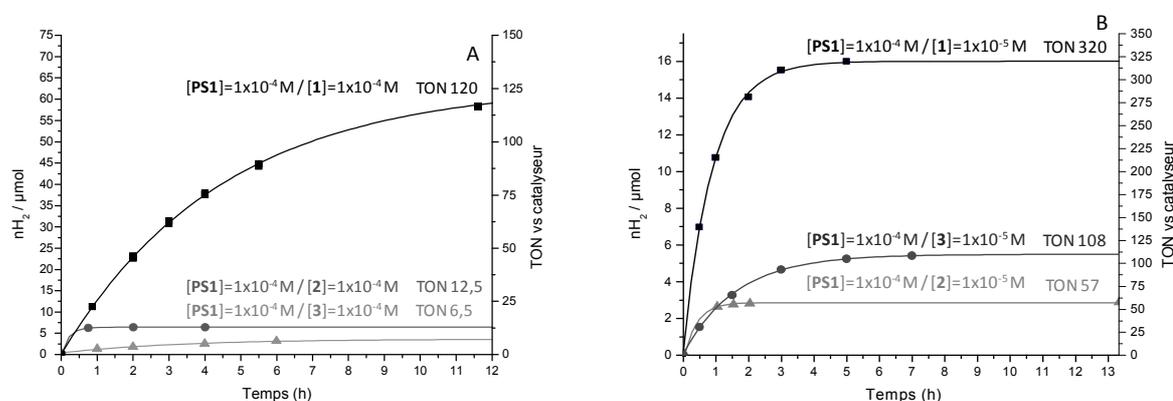


Figure 3 : Production photocatalytique d'hydrogène (TON_{Cat}) en fonction du temps de solutions contenant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**) (1×10^{-4} M), $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (1,1 M) et un catalyseur sous irradiation en lumière visible (400 - 700 nm). Le pH dépend de la nature du catalyseur utilisé: $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**1**) (■) (pH 4,0), $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{dpm})_3\text{Cl}]$ (**2**) (●) (pH 5,0), or $[\text{Rh}(\text{bpy})(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ (**3**) (▲) (pH 3,6). (A) Catalyseur à 1×10^{-4} M et (B) catalyseur à 1×10^{-5} M.

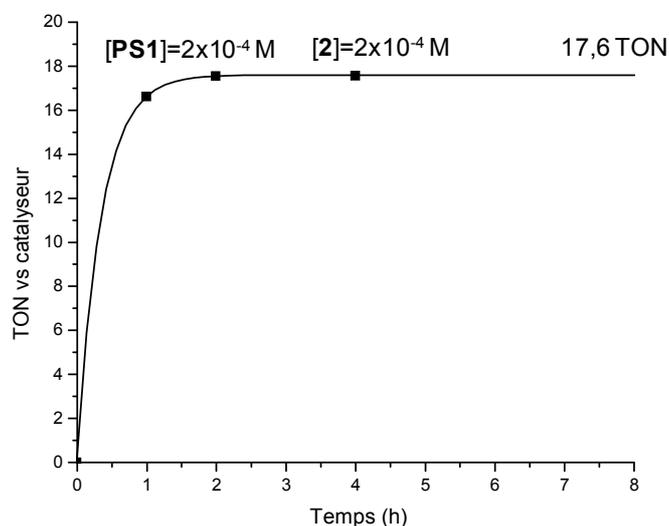


Figure 4 : Production photocatalytique d'hydrogène (TON_{Cat}) en fonction du temps d'une solution aqueuse (pH = 5,0) contenant **PS1** (2×10^{-4} M), $[\text{Rh}(\text{dpm})_3\text{Cl}]^{3-}$ (2×10^{-4} M), H_2A (0,01 M) et NaHA (0,09 M) sous irradiation en lumière visible (400 - 700 nm)

La réactivité plus faible du complexe de rhodium cyclopentadienyl par rapport au complexe bis-bipyridine peut être attribuée à la plus grande stabilité, en milieu acide, de l'intermédiaire hydrure $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})\text{Cp}^*(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$ comparé à celle de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (L = bpy ou

dmbpy).^[7] En effet, des études antérieures du laboratoire^[7] utilisant des électrodes modifiées fonctionnalisées par les complexes $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ou $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$ ($\text{L} = \text{bis-4,4'}$ -[bis(pyrrol-1-ylméthyl)methoxycarbonyl]-2,2'-bipyridine) pour la réduction électrocatalytique de l'eau ont montrées, qu'un milieu plus acide est nécessaire pour produire H_2 de manière efficace avec les complexes à ligand cyclopentadiényl par rapport aux complexes de type bis-bipyridine (respectivement pH 1,0 et 5,0).

Etant donné que les complexes de rhodium à ligand bis-bipyridine sont les catalyseurs les plus actifs, nous avons également testé deux autres complexes de cette famille, les complexes $[\text{Rh}(\text{phen}(\text{Ph}(\text{SO}_3\text{Na}))_2)_2\text{Cl}_2]^+$ et $[\text{Rh}(\text{phen}(\text{CH}_3)_2(\text{Ph}(\text{SO}_3\text{Na}))_2)_2\text{Cl}_2]^+$ (**4** et **5**, Schéma 1), connus pour leurs activités catalytiques dans la réaction de Dussan (water-gas shift reaction).^[8] Ces complexes, à ligands bis-phényl-phenanthroline sont très hydrosolubles grâce à la présence de fonctions sulfonates sur les substituants phényl. Les expériences réalisées avec ces complexes ne montrent aucune amélioration des performances. En effet, le système **PS1** ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$) / **4** ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$) / NaHA (0,55 M) / H_2A (0,55 M) à pH 4,0 ne présente quasiment aucune activité tandis que le composé **5**, testé dans les mêmes conditions réalise seulement 90 TON contre 125 TON pour le catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$. Cette différence d'activité entre les deux complexes à ligands phénanthroline peut être expliquée par l'encombrement stérique apporté par les groupements méthyles qui empêchent la stabilisation de l'espèce Rh(I) plan carré (voir chapitre 2) et augmentent ainsi la réactivité du catalyseur.^[8] Il faut cependant noter que le pH n'a pas été optimisé pour ces catalyseurs, les expériences étant réalisées dans des solutions tamponnées à pH 4,0 comme pour le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$. Une optimisation du pH pourrait peut-être conduire à une amélioration des performances de ces complexes à ligands bis-phényl-phenanthroline.

IV. Etude des limites de performances du système **PS1** / $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ / NaHA / H_2A

Le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ étant le plus efficace des catalyseurs à base de rhodium testés en milieu aqueux, ses propriétés catalytiques ont été étudiées plus en détail dans ce milieu. Nous avons estimé, en particulier, le nombre de cycle catalytique que le catalyseur est susceptible d'effectuer et à quelle fréquence. Pour cela, l'effet de la variation des concentrations relatives de **PS1** et de $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ sur la production de H_2 a été étudié. Trois séries de mesures ont été réalisées, soit en fixant la concentration en catalyseur et en faisant varier la concentration en photosensibilisateur, soit l'inverse (Figure 5, Tableau 2). Les

gammes de concentrations étudiées sont de 1×10^{-5} M à 5×10^{-4} M pour **PS1** et de 1×10^{-6} M à 1×10^{-4} M pour $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$.

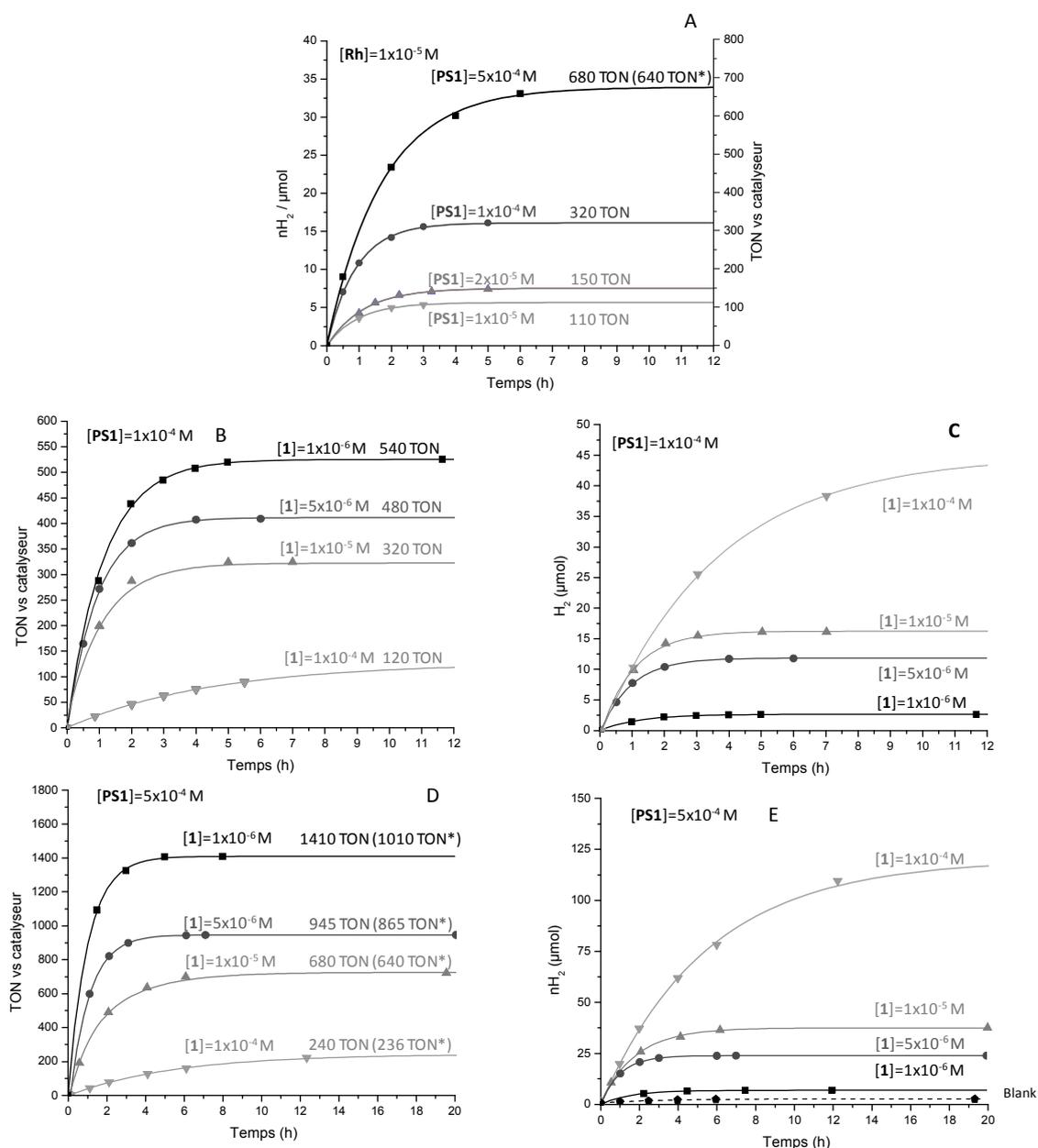


Figure 5 : Production photocatalytique d'hydrogène en fonction du temps de solutions contenant H₂A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) à pH 4.0 sous irradiation visible (400 - 700 nm) en présence de: (A) $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**1**) (1×10^{-5} M) et **PS1** à différentes concentrations ; (B,C) **PS1** (1×10^{-4} M) et $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ à différentes concentrations ; (D,E) **PS1** (5×10^{-4} M) et $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ à différentes concentrations.

En règle générale, augmenter le ratio **PS1**: $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ augmente l'efficacité du système catalytique de manière significative, comme indiqué par des valeurs toujours plus élevées de TON_{Cat} et TOF_{Cat}. Lorsque la concentration de $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ est fixée à $1 \times$

10^{-5} M, faire varier la concentration en **PS1** de 1×10^{-5} M à 5×10^{-4} M (**PS1**: $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ratio de 1:1 à 50:1) permet également d'augmenter les TON_{Cat} de 110 à 640, ce qui correspond respectivement à des TOF_{Cat} de 96 à 381 (Figure 5A, Tableau 2). Puisqu'à une concentration en **PS1** de 5×10^{-4} M, la quantité d'hydrogène produite en absence de catalyseur n'est pas négligeable, les 640 TON_{Cat} obtenues correspondent à la valeur corrigée ($\text{TON}_{\text{Cat}}^*$), calculée par soustraction de la quantité d'hydrogène produit par une solution contenant uniquement **PS1** et NaHA/H₂A. Lorsque la concentration en **PS1** est fixée à 1×10^{-4} M et la concentration de $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ diminue de 1×10^{-4} M à 1×10^{-6} M (ratio **PS1**: $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ de 1:1 à 100:1), les TON_{Cat} et TOF_{Cat} obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour la première série d'expérience (entre 120 et 540 TON_{Cat} , correspondant à 25 et 396 TOF_{Cat} , respectivement) (Figure 5B,C et Tableau 2). Afin de déterminer les limites de l'activité catalytique du complexe de $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$, le rapport **PS1**: $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ a été encore augmenté. En fixant la concentration de **PS1** à 5×10^{-4} M et en diminuant celle du catalyseur jusqu'à 1×10^{-6} M (ratio **PS1**: $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ de 500:1), des $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ et $\text{TOF}_{\text{Cat}}^*$ de 1000 et 857 ont pu être obtenus. **A notre connaissance ces valeurs sont les plus élevées jamais rapportées pour la réduction photocatalytique des protons en phase homogène et en milieu purement aqueux avec un catalyseur de rhodium.** Ces résultats montrent que le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ peut être très actif, en d'autres termes il peut réaliser un cycle catalytique très rapidement (environ 4,2 secondes), si sa réduction pour former l'intermédiaire catalytique hydrure n'est pas limitée par la quantité de **PS1** présent en solution.

Les rendements quantiques de production d'hydrogène pour le système **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ /NaHA/H₂A ont également été déterminés (voir partie expérimentale). Pour un ratio **PS1**: $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ de 10:1, la valeur de ϕ_{H_2} mesurée est égale au rendement quantique d'émission de l'état excité de **PS1** ($\phi_{em} = 4,2\%$).

V. Etude des processus de décomposition du système **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ /NaHA/H₂A

Après quelques heures d'irradiation (de 4 à 14 heures en fonction de la concentration des différentes espèces, Figure 5), l'activité catalytique décroît de manière drastique. Cela est dû à la décomposition d'au moins un des composants du système. Afin de mettre en évidence la décomposition des réactifs sous irradiation, l'évolution des spectres d'absorption UV-visible

de solutions aqueuses à pH 4,0 (NaHA/H₂A 1,1 M) contenant **PS1** (2×10^{-5} M) et [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ (1×10^{-5} M) ou uniquement **PS1** (2×10^{-5} M) a été suivie en fonction du temps d'irradiation (Figure 6A-C). Dans les deux cas, la bande MLCT de **PS1** à 454 nm décroît progressivement tout subissant un déplacement bathochrome. L'allure du spectre obtenu en fin d'irradiation est en accord avec la formation d'un complexe de type [Ru^{II}(bpy)₂(X)₂]ⁿ⁺, X étant une molécules d'eau (n = 2) ou ion chlorure (n = 0)^[2f]. La formation de cette espèce est due à la faible stabilité de l'espèce [Ru^{II}(bpy)₂(bpy⁻)]⁺, généré par transfert électronique photoinduit avec l'ascorbate de sodium, qui perd facilement un ligand bipyridine en solution aqueuse acide comme précédemment rapporté^[2e, f].

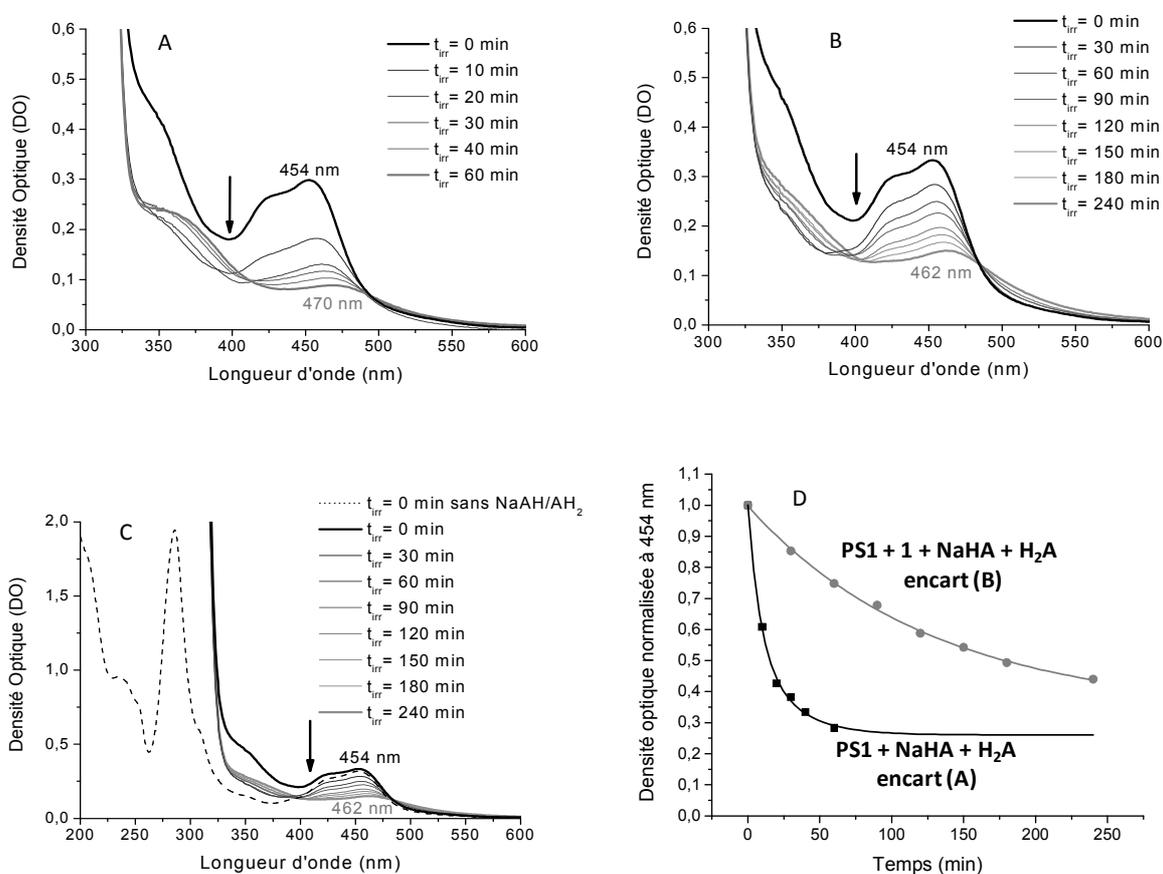


Figure 6 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de solutions aqueuses désaérées à pH 4,0 (trajet optique, $l = 1$ cm) contenant: (A) **PS1** (2×10^{-5} M), H₂A (0,55 M) et NaHA (0,55 M), (B,C) **PS1** (2×10^{-5} M), [Rh^{III}(dmbpy)₂Cl₂]⁺ (1×10^{-5} M), H₂A (0,55 M) et NaHA (0,55 M), au cours d'une irradiation visible (400 – 700 nm), (D) Décroissance de l'absorption à 454 nm au cours du temps des solutions présentées en (A) et (B).

En l'absence de catalyseur, **PS1** se décompose totalement en soixante minutes. En revanche, lorsque le catalyseur est présent en solution la décomposition de **PS1** est beaucoup plus lente, puisqu'elle requière environ 240 minutes, et est concomitante à l'arrêt de dégagement d'hydrogène (Figure 5A et Figure 6D). A ce stade de l'expérience, l'ajout à la solution

catalytique d'une quantité équivalente de **PS1** à celle présente initialement (100 μL de solution à 10^{-3} M), permet de restaurer l'activité catalytique d'environ un tiers (Figure 7). Cela indique clairement que le catalyseur se décompose également pendant le processus photocatalytique, la décomposition de **PS1** étant cependant plus rapide.

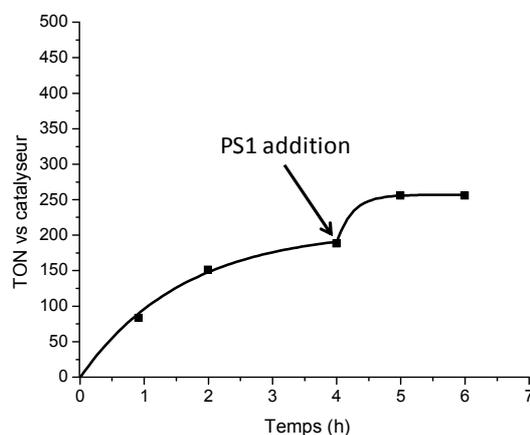


Figure 7 : Production photocatalytique d'hydrogène (TON_{Cat}) en fonction du temps d'une solution désoxygénée contenant **PS1** (2×10^{-5} M), $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (1×10^{-5} M), H_2A (0,55 M) and NaHA (0,55 M) à pH 4,0, puis ajout de 100 μL d'une solution de **PS1** (1×10^{-3} M) après 4 h d'irradiation (400-700 nm).

VI. Activité photocatalytique du système $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ en présence de différents photosensibilisateur de ruthénium et d'iridium

Les expériences de suivi UV-visible ont montré que les performances catalytiques du système **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ était limitée, en premier lieu, par la stabilité du photosensibilisateur de ruthénium **PS1**. De ce fait, il est à priori possible d'améliorer les performances de production d'hydrogène avec un système photocatalytique utilisant le catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ en augmentant la stabilité du photosensibilisateur. Cette augmentation de stabilité peut découler de deux facteurs : la stabilisation de la forme réduite du photosensibilisateur ou l'augmentation de sa réactivité vis-à-vis du catalyseur afin de diminuer la durée de vie de la forme réduite instable. Dans cette optique, différents complexes de ruthénium dérivés de **PS1**, les complexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_3]^{n+}$ ($\text{L} = \text{dmbpy}$ (**PS3**), phen (**PS4**) et phen(PhSO_3Na)₂ (**PS5**)), ainsi que le complexe d'iridium $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ (**PS2**) (Schéma 1) ont été utilisés. Les potentiels électrochimiques, la longueur d'onde d'émission et le temps de vie de l'état excité de ces différents photosensibilisateurs sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3. Propriétés photophysiques et potentiels électrochimiques dans CH₃CN et dans H₂O par rapport à l'Electrode au Calomel Saturée (ECS) des différents photosensibilisateurs (**PS1-PS5**), de [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ et des donneurs d'électron sacrificiels NaHA et TEOA. $E_{1/2} = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$.

Complexe ^{Rcf}	Solvant	E_{ox}	E_{red}	λ_{em}	τ_0
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (PS1) ^[2q, 9]	CH ₃ CN	$E_{1/2} = +1,28$ V	$E_{1/2} = -1,32$ V	615 nm	1,1 μ s
	H ₂ O ^b	$E_{1/2} = +1,03$ V	$E_{1/2} = -1,50$ V	628 nm	650 ns
	MeOH/EtOH ^c			582 nm	5,0 μ s
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ * (PS1*) ^a	H ₂ O ^b	-1,07 V	+0,60 V		
[Ir(ppy) ₂ (bpy)]Cl (PS2) ^[10]	CH ₃ CN	$E_{1/2} = +1,25$ V	$E_{1/2} = -1,42$ V	583 nm	329 ns
[Ir(ppy) ₂ (bpy)]Cl* (PS2*) ^a	CH ₃ CN	-0,85 V	+0,68 V		
[Ru(dmbpy) ₃]Cl ₂ (PS3) ^[9, 11]	CH ₃ CN	$E_{1/2} = +1,09$ V	$E_{1/2} = -1,47$ V	633 nm	830 ns
	H ₂ O ^b	$E_{1/2} = +0,88$ V	$E_{1/2} = -1,59$ V	631 nm	335 ns
	MeOH/EtOH ^c			593 nm	4,6 μ s
[Ru(dmbpy) ₃]Cl ₂ * (PS3*) ^a	H ₂ O ^b	-1,21 V,	+0, 50 V		
[Ru(phen) ₃]Cl ₂ (PS4) ^[9]	CH ₃ CN	$E_{1/2} = +1,51$ V	$E_{1/2} = -1,11$ V	604 nm	460 ns
	H ₂ O ^b	$E_{1/2} = +1,40$ V	$E_{1/2} = -1,41$ V	603 nm	962 ns
	MeOH/EtOH ^c			567 nm	9,8 μ s
[Ru(phen) ₃]Cl ₂ * (PS4*) ^a	H ₂ O ^b	-0,79 V	+0,78 V		
[Ru(phen(PhSO ₃ Na) ₂) ₃]Cl ₂ (PS5)	H ₂ O				
	pH 8,0	$E_{1/2} = +1,09$ V	$E_{1/2} = -1,57$ V	632 nm	3,8 μ s
[Ru(phen(PhSO ₃ Na) ₂) ₃]Cl ₂ * (PS5*) ^a	H ₂ O				
	pH 8,0	-1,01 V	+0,53 V		
[Rh(dmbpy) ₂ Cl ₂]Cl (1)	H ₂ O		(Rh ^{III} /Rh ^I)		
	pH 8,0		$E_{p_c} = -0.79$ V		
			(Rh ^I /Rh ^{III})		
			$E_{p_a} = -0.25$ V		
HA ^{-[12]}	H ₂ O	0,30 V			
	pH 4,0				
TEOA ^[2q]	H ₂ O ^b	$E_{p_a} = 0,58$ V			

^aPotentiels d'oxydation et de réduction de l'état excité (note*) estimés par différence entre les potentiels à l'état fondamental et le niveau d'énergie de l'état excité triplet (³MLCT) ($E_{0,0}$) : $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) - E_{0,0}$ et $E_{1/2}(*\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^-)) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^-)) + E_{0,0}$. ^bpH = 7,0. ^cvaleurs mesurées à 77 K

Comme décrit dans la partie III, l'utilisation de **PS1** à la concentration de 1×10^{-4} M associé au catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ à la concentration de 1×10^{-5} M en présence du tampon NaHA (0,55 M)/H₂A (0,55 M) à pH 4,0 permet au catalyseur de réaliser 320 TON_{Cat} en 5 h d'irradiation. Nous avons choisi de tester les quatre photosensibilisateurs **PS2** - **PS5** dans ces rapports de concentration (Figure 8). Le système **PS3**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ne dégage de l'hydrogène que durant 15 minutes et réalise seulement 27 TON_{Cat}. L'introduction de groupements méthyle en positions 4 et 4' de chacun des ligands bipyridine du photosensibilisateur (**PS3**), malgré leur caractère donneur d'électron qui devrait a priori limiter la décooordination du ligand bpy, n'augmente donc ni la stabilité, ni l'activité. Lehn et Ziessel et coll.^[13] avait observé un comportement similaire au sein d'un système de réduction photocatalytique du CO₂ utilisant **PS1** en association avec le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{CO}(\text{H})]^+$ comme catalyseur dans un mélange DMF/DMF-*d*₇/TEOA (3/1/1). L'utilisation de **PS1** permettait de réaliser 322 TON_{Cat} en deux heures alors qu'avec **PS3** uniquement 50 TON_{Cat} étaient obtenus.

L'utilisation de complexes de ruthénium à ligands phenanthroline, **PS4** et **PS5**, pourrait permettre de stabiliser l'état réduit du photosensibilisateur, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{L}^{\cdot-})]^+$, par une délocalisation plus importante du radical et de limiter la décooordination d'un ligand grâce à la rigidité plus importante du ligand phenanthroline par rapport au ligand bipyridine. Le complexe **PS4**, déjà utilisé dans le système photocatalytique de Lehn et Ziessel décrit plus haut^[13] fait chuter l'activité de manière importante (86 TON_{Cat} contre 322 TON_{Cat} avec **PS1**). Cependant il permet d'augmenter de 25% l'efficacité de la photopolymérisation des silanes s'il est utilisé à la place de **PS1**^[14]. Dans notre dispositif photocatalytique l'utilisation de **PS4** inhibe totalement l'activité. En revanche, l'utilisation de **PS5** s'avère être extrêmement intéressante car ce photosensibilisateur, s'il diminue légèrement la vitesse du processus, permet d'augmenter la stabilité du système photocatalytique par rapport à **PS1** de manière significative (Figure 7). La production d'hydrogène est en effet maintenue durant 10 à 11 heures permettant au catalyseur de réaliser 532 TON_{Cat}. La plus grande stabilité du **PS5** par rapport au **PS1** au cours de la photocatalyse ne peut s'expliquer par la stabilisation du radical anion (présent dans l'état excité **PS5*** et réduit **PS5⁻**) qui est délocalisé sur le phenanthroline, puisque **PS4**, qui possède lui aussi des ligands phenanthroline, s'est avéré inefficace pour activer le catalyseur de rhodium. De plus, cette grande stabilité du **PS5** ne peut pas être due à la différence d'enthalpie libre des piégeages oxydatif et réductif de son état excité **PS5***, étant donné que **PS5** et **PS1** présentent quasiment les mêmes potentiels rédox dans l'eau à l'état

excité (Tableau 3). La stabilisation de **PS5** pourrait provenir des interactions électrostatiques attractives entre le photosensibilisateur, qui est chargé négativement, et le catalyseur de rhodium qui lui est chargé positivement. Ce rapprochement électrostatique permettrait des transferts électroniques plus efficaces entre le photosensibilisateur et le catalyseur, stabilisant de ce fait **PS5**. Ce phénomène d'interactions électrostatiques a déjà été mis en évidence par Sun et coll.^[15] avec un système photocatalytique utilisant des colorants organiques de la famille des xanthènes comme photosensibilisateur et des catalyseurs de réduction des protons à base de cobalt. Les expériences avec **PS5** ayant été réalisées à la fin de ce travail de thèse, nous n'avons pas pu tester ce complexe dans les conditions les plus optimales déterminées dans le paragraphe IV qui pourraient permettre d'atteindre des valeurs encore plus importantes pour le nombre de cycle catalytique du catalyseur.

Les complexes d'iridium à ligands phenylpyridine tel que **PS2**, sont connus pour être des photosensibilisateurs efficaces en milieu hydro-organique associés à des catalyseurs de réduction des protons à base de complexes polypyridiniques de rhodium^[16] ou de cobalt^[10] ainsi que de fer-carbonyle^[17] (par exemple : $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) ou encore inspirés d'hydrogénases de type $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{[18]}$ et à des donneurs d'électrons sacrificiels comme TEOA ou TEA. Par exemple, plus de 5000 TON_{Cat} ont été rapportés dans des conditions optimales combinant le complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tBu}_2\text{bpy})_3]^{3+}$ (*tBu* = *terbutyl*) (0,05 mM) et $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{f-mppy})_2(\text{tBu}_2\text{bpy})]^+$ (*f-mppy* = 3-fluorophényl-3-méthylpyridine) (0,15 mM) dans THF/ H_2O /TEA (8 : 1 : 1)^[16c] sous irradiation monochromatique à 460 nm, bien que le photosensibilisateur d'iridium n'absorbe que très peu dans les longueurs d'onde supérieures à 400 nm. Ce sont parmi les valeurs de TON_{Cat} les plus élevées jamais rapportées pour le dégagement d' H_2 avec des systèmes photocatalytiques moléculaires en milieu homogène. Une autre étude a montré que la substitution de **PS1** par **PS2** en association avec le complexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans un milieu $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN}$ (50 : 50) produit jusqu'à 8 fois plus d'hydrogène^[10]. Ces résultats, combinés au fait que, à notre connaissance, un seul système homogène avec les complexes cyclométallés d'iridium en milieu purement aqueux ait été rapporté (voir chapitre 1), nous a incité à tester **PS2** avec le complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et NaHA/ H_2A dans ce solvant. Hélas, dans nos conditions expérimentales, l'utilisation de **PS2** à la place de **PS1** diminue l'activité catalytique d'un facteur deux (170 TON_{Cat} pour **PS2** contre 320 TON_{Cat} pour **PS1**) (Figure 7). Cependant, avec **PS2**, la production d'hydrogène dure plus longtemps ce qui témoigne d'une stabilité vraisemblablement supérieure à celle de **PS1**.

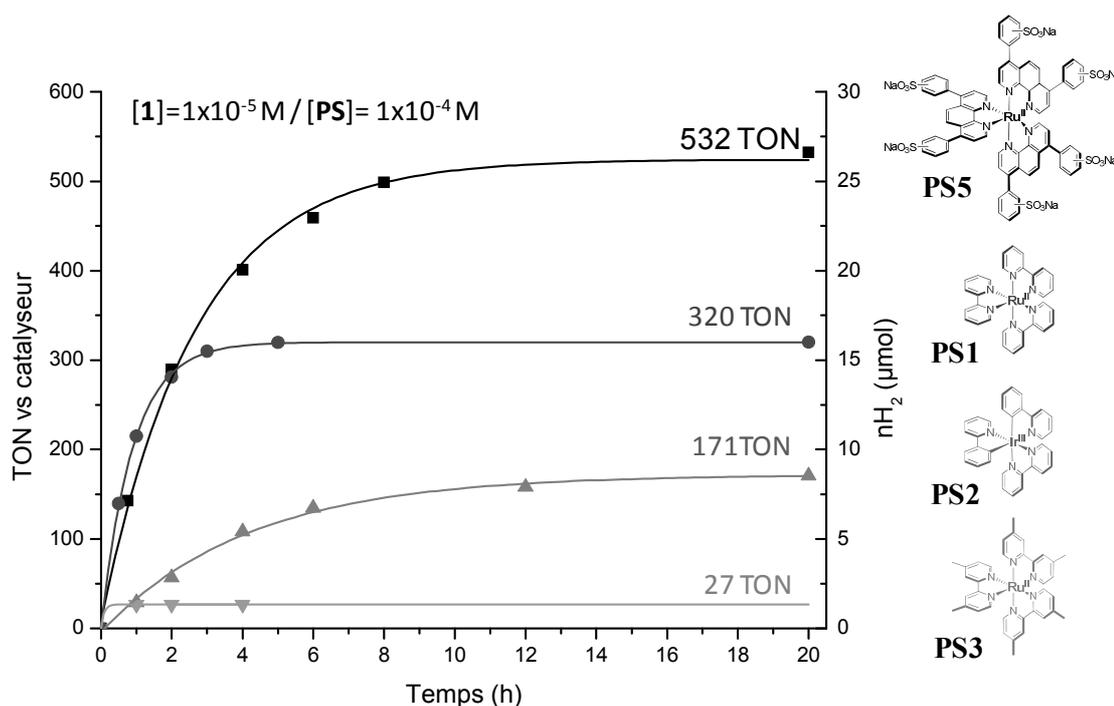


Figure 8 : Production photocatalytique d'hydrogène en fonction du temps de solutions désoxygénées contenant $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (1×10^{-5} M), H_2A (0,55 M) and NaHA (0,55 M) à pH 4,0 et différents photosensibilisateurs **PS1**, **PS2**, **PS3** et **PS5** (1×10^{-4} M) sous irradiation visible (400-700 nm)

VII. Aspects mécanistiques du système $\text{PS1}/[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$

Afin de proposer le mécanisme photocatalytique le plus probable pour le système $\text{PS1}/[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$, celui-ci a été investigué grâce au calcul des enthalpies libres des différents chemins réactionnels possibles mais également par des mesures de photophysique et d'absorption transitoire.

VII.1. Calcul de l'enthalpie libre des transferts d'électrons photoinduits du système $\text{PS1}/[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$

Les potentiels rédox de **PS1**, de $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et de NaHA en milieu purement aqueux utilisés pour le calcul des enthalpies libres des différents chemins réactionnels possibles pour le système photocatalytique conduisant à la production d'hydrogène sont donnés dans le tableau 3. La voltammétrie cyclique de $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ dans l'eau, à pH 8,0 est similaire à celle obtenue dans CH_3CN (voir chapitre 2) avec un processus de réduction irréversible à deux électrons centré sur le centre métallique, $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+ / [\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$, situé à -0,79 V vs ECS. Comme dans CH_3CN , cette réduction peut se dérouler suivant deux réductions mono-électroniques successives ou par une dismutation de l'espèce $\text{Rh}(\text{II})$. Dans l'eau, le

système d'oxydation de **PS1** se situe à $E_{1/2} = +1,03 \text{ V vs ECS}$ (couple $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$) tandis que le processus de réduction centré sur le ligand apparaît à $E_{1/2} = -1,50 \text{ V vs ECS}$ (couple $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$). Lorsque **PS1** se trouve dans son état excité triplet, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$, les potentiels standards des couples $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}/[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ ont été respectivement estimés à $-1,07 \text{ V}$ et $+0,60 \text{ V}$. John et al.^[12] ont mesuré le potentiel de $+0,30 \text{ V vs ECS}$ à $\text{pH } 4,0$ pour le couple $\text{HA}^\bullet/\text{HA}^-$. La réduction de HA^- est un processus complexe (Schéma 2). La première étape produit le radical neutre, HA^\bullet , qui subit une déprotonation en radical ascorbate, $\text{A}^{\bullet-}$, suivie d'une dismutation de l'espèce en acide déhydroascorbique, A ^[19-20].

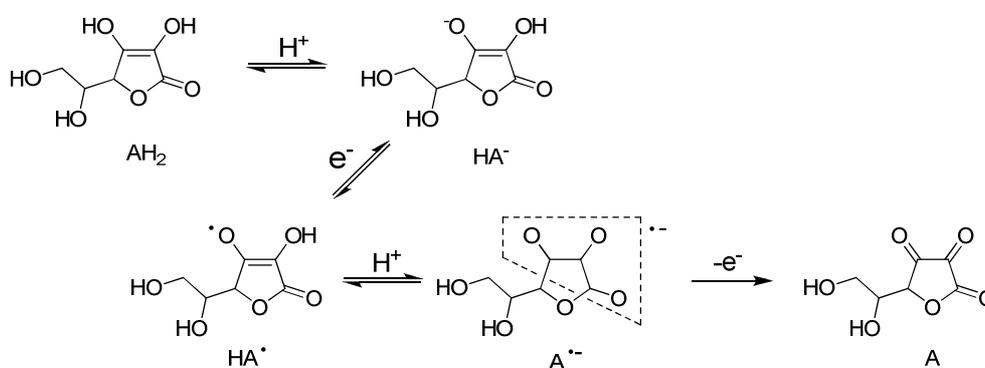
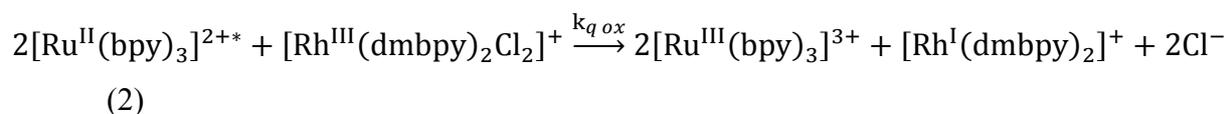


Schéma 2 : Oxydation de l'ascorbate de sodium^[19]

Compte tenu des valeurs de potentiels des différent composants du système photocatalytique, la première étape photo-induite du mécanisme catalytique avec le système **PS1**/[$\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ est soit le piégeage réducteur de la luminescence de **PS1*** par HA^- conduisant à la forme réduite de **PS1**, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$, et au radical neutre, HA^\bullet (Eq. 1), soit le piégeage oxydatif de **PS1*** par $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ générant la forme oxydée de **PS1**, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ et la forme réduite du catalyseur, $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ (Eq. 2), soit une compétition entre les deux processus.



D'après les données rédox, les forces motrices du piégeage réducteur de la luminescence de **PS1*** par HA^- et du piégeage oxydatif par $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ont été respectivement estimées,

grâce à l'équation de Rhem-Weller (voir partie expérimentale), à $\Delta G^0 = -0,30$ eV et $\Delta G_0 = -0,28$ eV (Eqs. 1 et 2). D'un point de vue thermodynamique, les deux types de piégeage sont favorables et peuvent avoir lieu en parallèle lors du dégagement d'hydrogène. Dans le cas de l'extinction réductrice, il est important de noter que la forme réduite de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ possède un potentiel rédox suffisamment négatif ($-1,50$ V vs ECS) pour réduire le catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ($-0,79$ V vs SCE) et ainsi permettre *in fine* la formation de l'hydrure $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (voir ci-dessous VII.2).

VII.2. Etude de l'extinction de la luminescence de **PS1*** par $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$

Sutin et al.^[21] ont déjà rapporté que la luminescence de **PS1*** était piégée par AH^- à pH 4,0 (piégeage réducteur) selon un comportement de type Stern-Volmer linéaire avec une constante de vitesse $k_{q \text{ red}} = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nous avons montré que la luminescence de **PS1*** est également piégée par le complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ avec une constante de vitesse $k_{q \text{ ox}} = 3.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (piégeage oxydatif), ce qui est plus de seize fois plus rapide que dans le cas de HA^- (Figure 9). Bien que le piégeage oxydatif soit cinétiquement favorisé par rapport au piégeage réducteur, ce dernier devrait néanmoins prédominer du fait de la concentration en HA^- bien plus importante (0,55 M) que celle du complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (de 1×10^{-4} M à 1×10^{-6} M) (voir ci-dessous VII. 3.).

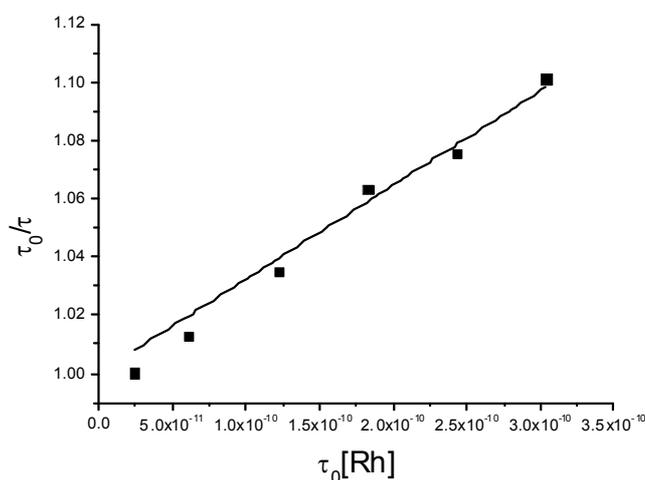


Figure 9 : Courbe de Stern-Volmer de piégeage de la luminescence de **PS1*** par $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (voie oxydative) dans l'eau à pH 4,0 (tampon acétate, 0,1 M), obtenue par variation de la concentration de $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ entre 4×10^{-5} M et 5×10^{-4} M, avec une concentration en **PS1** de 1×10^{-5} M. La durée de vie de **PS1*** en absence de $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (τ_0) a été mesurée à 607 ns dans l'eau à pH 4,0.

VII.3. Expériences de spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de temps de la nanoseconde

Des expériences de photolyse éclair laser ont été réalisées afin de mettre en évidence les transferts d'électrons photo-induits qui se produisent avec le système **PS1**/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺/NaAH/H₂A. En l'absence de catalyseur, des spectres d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde ont été obtenus après une excitation au laser à 455 nm d'une solution aqueuse désoxygénée à pH 4,0 contenant **PS1** (1×10^{-4} M), H₂A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) (Figure 10). 50 ns après l'excitation laser, le spectre d'absorption transitoire présente une bande d'absorption positive de 325 à 400 nm avec un maximum à 370 nm caractéristique de l'état excité triplet de **PS1** (**PS1***) et une bande d'absorption négative de 400 à 500 nm correspondant à la dépopulation de la bande d'absorption MLCT de **PS1**^{[22][4, 23]} à l'état fondamental (Figure 10A). Entre 50 ns et 500 ns, une nouvelle bande d'absorption dans le domaine visible apparaît de 475 à 600 nm, dont l'intensité augmente de manière concomitante à l'évolution de la bande d'absorption à 370 nm. Cette nouvelle bande avec un maximum à 510 nm est caractéristique de l'espèce [Ru(bpy)₂(bpy⁻)]⁺ résultant du transfert électronique depuis HA⁻ vers l'état excité **PS1***^[2k]. Il convient de souligner ici que **PS1*** et [Ru^{II}(bpy)₂(bpy⁻)]⁺ ont une contribution similaire au dessous de 400 nm. Par conséquent, une évolution en deux étapes est observée pour la bande d'absorption à 370 nm : une augmentation rapide jusqu'à 150 ns en raison de la formation de [Ru(bpy)₂(bpy⁻)]⁺, suivie d'une décroissance et d'un déplacement ipsochrome jusqu'à 500 ns pour donner le spectre d'absorption final de [Ru(bpy)₂(bpy⁻)]⁺ avec deux maxima, à 360 et 510 nm, respectivement. La relaxation dans l'état fondamental de **PS1*** d'environ 607 ns (temps de vie de **PS1***) est à l'origine de cette dernière décroissance. Par ailleurs, l'absorption de **PS1*** à 510 nm est négligeable et une croissance pure est observée jusqu'à 500 ns (Figure 10A). L'apparition de l'espèce [Ru(bpy)₂(bpy⁻)]⁺ obéit à une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de $8,5 \times 10^6$ s⁻¹ (Figure 10A, encart). Compte tenu de la concentration du donneur d'électrons HA⁻ (0,55 M), la constante de vitesse du piégeage réducteur est estimée à $1,6 \times 10^7$ M⁻¹ s⁻¹ grâce à la relation de Stern-Volmer entre le temps de vie de la fluorescence de **PS1** et la concentration en HA⁻. Ce qui est proche de la valeur obtenue par Sutin et coll. (2×10^7 M⁻¹ s⁻¹)^[21]. La décroissance totale du spectre d'absorption transitoire en quelques centaines de microsecondes (Figure 10B), correspondant à la régénération de l'état fondamental de **PS1** à partir de [Ru^{II}(bpy)₂(bpy⁻)]⁺, à lieu suivant une cinétique du pseudo premier ordre de $3,9 \times 10^4$ s⁻¹ (Figure 10B, encart). Cette constante de vitesse du pseudo premier ordre indique que

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$ retourne dans son état fondamental, **PS1**, par un mécanisme plus complexe qu'un simple transfert d'électron retour entre $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$ et HA^{\cdot} , d'autres réactions entrant en compétition avec cette dernière.

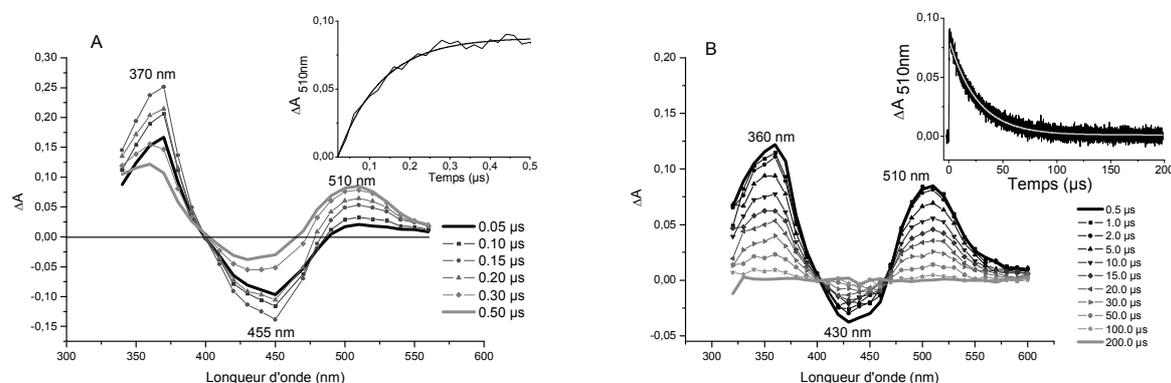


Figure 10 : Spectres d'absorption transitoire UV-visible après excitation laser à 455 nm d'une solution aqueuse désoxygénée à pH 4,0 contenant **PS1** (1×10^{-4} M), H_2A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) (trajet optique, $l = 1$ cm) à différents intervalles de temps (A) 50 - 500 ns, (B) 500 ns - 200 μs. En encart sont représentés en fonction du temps la croissance (A) et la décroissance (B) de l'absorption à 510 nm, résultant de l'espèce $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$.

Après l'ajout du catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ à la solution contenant **PS1** et $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$, les mêmes bandes d'absorption transitoire positives sont observées à 370 et 510 nm, 500 ns après l'excitation laser, confirmant que la première étape du mécanisme photocatalytique est bien un piégeage réducteur de l'état excité du photosensibilisateur **PS1*** par HA^{\cdot} (Figure 11A). Même si la présence de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ n'affecte pas significativement la vitesse du transfert électronique initial entre **PS1*** et HA^{\cdot} , le complexe a un impact significatif sur le temps de vie de l'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$ qui disparaît plus rapidement selon une constante de vitesse de pseudo premier ordre égale à $3,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Figure 11B).

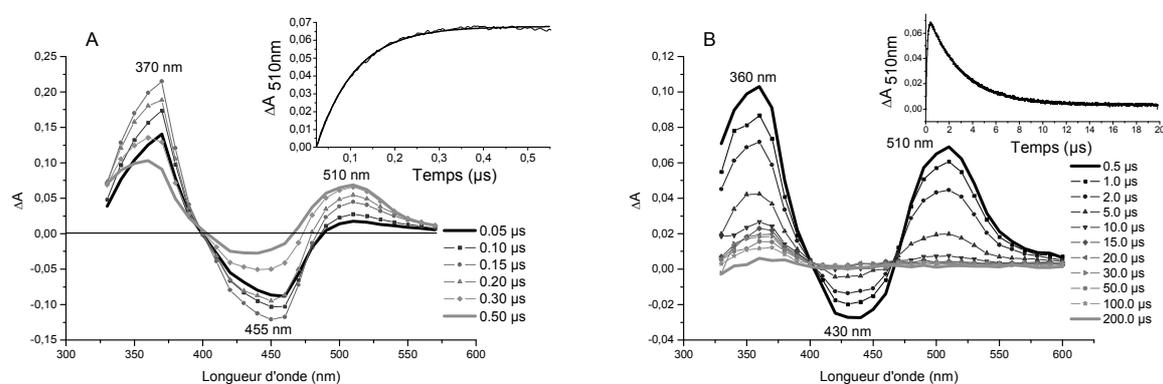


Figure 11 : Spectres d'absorption transitoire UV-visible après excitation laser à 455 nm d'une solution aqueuse désoxygénée à pH 4,0 contenant **PS1** (1×10^{-4} M), le catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (2×10^{-4} M), H_2A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) (trajet optique, $l = 1$ cm) à différents intervalles de temps (A) 50 - 500 ns, (B) 500 ns - 200 μs. En encart sont représentés en fonction du temps la croissance (A) et la décroissance (B) de l'absorption à 510 nm, résultant de l'espèce $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$.

La disparition plus rapide de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ en présence de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ confirme le transfert électronique de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ vers $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$. La constante de vitesse du transfert d'électron entre ces espèces, du second ordre, est estimée à $1,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Une constante de vitesse similaire a été observée par Fukuzumi et al.^[2k] pour le transfert d'électron entre $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ et $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{bpy})\text{Cp}^*(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ dans l'eau à pH 3,6. Comme décrit précédemment, la réduction de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ est un processus bi-électronique conduisant à l'espèce réduite $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ ^[24]. Bien que cette espèce possède une bande d'absorption à 505 nm avec un coefficient d'extinction de $9100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dans l'eau à pH 13^[25], aucune signature caractéristique de ce composé n'a été observé sur les spectres d'absorption transitoire. Ceci est en accord avec l'importante réactivité de l'espèce $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ vis-à-vis des protons à pH 4,0 pour conduire à la formation de l'hydrure $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (voir ci-dessous VII. 4). Aucune information concernant la cinétique de réactivité de cet intermédiaire hydrure ne peut-être obtenue par spectroscopie d'absorption transitoire car cette espèce absorbe très peu dans le domaine du visible^[25] tandis que dans la région UV (en dessous de 350 nm) l'absorption est dominée par le couple NaHA/H₂A présent en grande quantité^[2q].

VII.4. Mécanisme proposé pour la production de H₂

Compte tenu des études électrochimiques et photophysiques, le mécanisme proposé pour la production photocatalytique d'hydrogène par le système **PS1**/ $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ /NaHA/H₂A est représenté sur le Schéma 3. L'étape initiale est la formation de l'espèce réduite $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ via un transfert électronique photo-induit de HA⁻ vers l'état excité **PS1***. Comme décrit précédemment, cette première étape mène au radical neutre HA[•] qui se déprotonne pour former dans un premier temps le radical ascorbate A^{•-}, puis, par dismutation, l'acide déshydroascorbique A^[19-20]. La seconde étape implique un transfert électronique de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ vers le catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ pour produire l'intermédiaire instable $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}]^+$ immédiatement réduit en $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ par un second transfert électronique à partir de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ ou par dismutation. $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ réagit ensuite avec un proton pour former l'intermédiaire hydrure $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. La libération de H₂ à partir de l'hydrure peut suivre différents chemins réactionnels qui peuvent avoir lieu en parallèle tels que (i) une réaction directe de l'hydrure avec un proton comme représenté dans le Schéma 3, (ii) la réaction de deux espèces hydrures entre elles et (iii) la réduction de l'hydrure par le transfert d'un électron supplémentaire de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ vers $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ pour former un hydrure de Rh(II) plus réactif, qui libère

l'hydrogène par réaction avec un proton. Une étude de chimie théorique par DFT est en cours dans l'équipe de Chantal Daniel à l'Institut de Chimie de Strasbourg afin de confirmer le mécanisme proposé et de déterminer la nature exacte des espèces réduites impliquées.

Il est également important de signaler que, comme l'ont récemment souligné Alberto et coll.^[2c], en parallèle de la décomposition des réactifs **PS1** et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$, l'accumulation de A (Schéma 2) consécutive à une irradiation prolongée de la solution peut également contribuer à l'inhibition du processus catalytique et plus particulièrement si le catalyseur est faiblement concentré. En effet, puisque le couple HA^-/A donneur/accepteur d'électrons est partiellement réversible, la réduction retour de A en HA^- par $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ entre en compétition avec la réaction de réduction du catalyseur et court-circuite la production d'hydrogène (Schéma 3, partie en rouge).

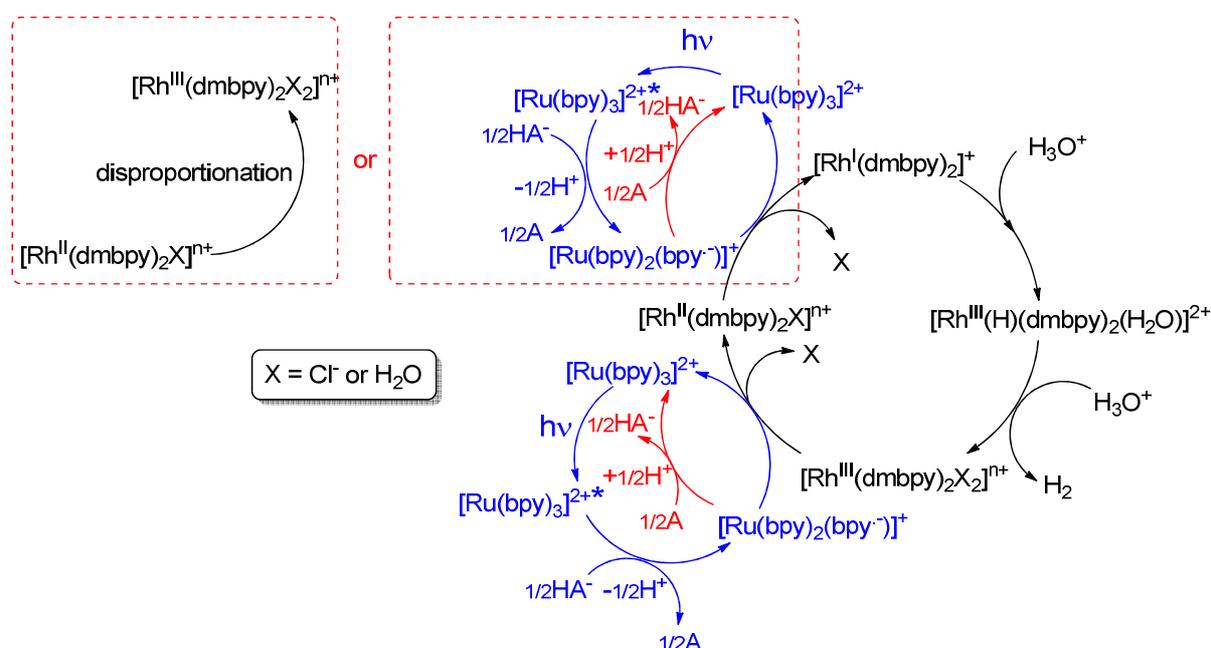


Schéma 3 : Mécanisme proposé pour la production photo-induite d'hydrogène avec le système **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$

Enfin, le rôle crucial du couple ascorbate/acide ascorbique pour une production efficace d'hydrogène doit être souligné. En effet, le remplacement de HA^- par TEOA dans notre système photocatalytique **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ dans l'eau à pH 7, ne produit que des traces de H_2 (Tableau 2), conformément aux résultats publiés en 1979 par Lehn, Sauvage et coll.^[2q]. Ils ont en effet montré que l'utilisation de **PS1** en présence du complexe de rhodium $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ et de TEOA (0.42 M, pH 7,0) nécessite la présence de platine colloïdal comme catalyseur pour efficacement produire H_2 ; le complexe de rhodium agissant essentiellement dans ce cas comme un relai d'électron. Le système **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{TEOA}$ devrait

fonctionner par piégeage oxydant de l'état excité **PS1*** par l'espèce $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ pour générer $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ ($\Delta G_0 = -0.28 \text{ eV}$) puisque le piégeage réducteur de **PS1*** par TEOA est légèrement exergonique ($\Delta G_0 = -0.02 \text{ eV}$)^[26]. La très faible production d'hydrogène observée pourrait être imputable au pH neutre de la solution, imposé par le donneur d'électrons sacrificiel (TEOA, pKa = 7,9). En effet, à pH 7,0, la formation de l'hydrure $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ par protonation de $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ n'est pas favorable. Par conséquent, les conditions plus acide imposées par l'utilisation du tampon NaHA/H₂A permettent une production efficace de H₂ sans platine colloïdal avec le système **PS1**/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, un système homogène très efficace pour la réduction photocatalytique des protons en milieu aqueux a été décrit comprenant, le catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$, le photosensibilisateur **PS1** et l'ascorbate de sodium comme donneur d'électron sacrificiel. Des études comparatives ont montré que ce complexe de rhodium bis-bipyridinique est le catalyseur de rhodium le plus efficace pour la réduction des protons. En effet, il est bien plus performant que les complexes de rhodium à ligands tris-phenylphosphine $\text{Na}_3[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dpm})_3\text{Cl}]$, et cyclopentadienyl $[\text{RhCp}^*(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, décrits précédemment comme les catalyseurs les plus efficaces en solution aqueuse. De plus, si l'on augmente le rapport **PS1**/[Rh^{III}(dmbpy)₂Cl₂]⁺ jusqu'à 500:1, il a été possible de s'approcher des limites de performances du catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$. Un nombre de cycle catalytique et une fréquence initiale aussi élevés que 1010 et 857 TON/h ont été obtenus, démontrant que $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ est un catalyseur très actif en milieu aqueux acide si sa réduction par l'état réduit du photosensibilisateur n'est pas l'étape limitante de la catalyse.

Malgré une efficacité remarquable, en termes de nombre de cycles catalytiques, les performances catalytiques du système **PS1**/[Rh^{III}(dmbpy)₂Cl₂]⁺/NaHA/H₂A demeurent limitées, en premier lieu, par la stabilité photosensibilisateur. Dans le but d'augmenter cette stabilité, d'autres photosensibilisateurs à base de ruthénium ont été testés. Ces études ont mis en évidence le potentiel important du complexe $[\text{Ru}(\text{phen}(\text{PhSO}_3\text{Na}_2))_3]^{2+}$ (**PS5**) en tant que photosensibilisateur, dont la stabilité supérieure à celle de **PS1**, permet d'augmenter significativement le nombre de cycle catalytique effectué par le complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$.

Enfin, des mesures de spectroscopie d'absorption transitoire ont également confirmé que la première étape du mécanisme photocatalytique de dégagement d' H_2 avec le système **PS1**/[Rh(dmbpy) $_2$ Cl $_2$] $^+$ /NaHA/H $_2$ A consiste en un quenching réducteur de l'état excité **PS1*** par l'ascorbate, conduisant à la forme réduite de **PS1**, qui est alors en mesure de réduire le complexe [Rh III (dmbpy) $_2$ Cl $_2$] $^+$.

Etant donné l'importance de la réaction de réduction de l'eau photo-induite, le système **PS1**/[Rh III (dmbpy) $_2$ Cl $_2$] $^+$ décrit dans ce chapitre constitue l'une des premières étapes pour le développement de dispositifs photocatalytiques capables de produire efficacement de l'hydrogène dans l'eau pure. L'étape suivante, consistant au couplage du photosensibilisateur et du catalyseur par liaisons covalentes, fera l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] a) S. Rau, D. Walther and J. G. Vos, *Dalton Trans.* **2007**, 915-919; b) M. Wang, Y. Na, M. Gorlov and L. C. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 6458-6467; c) S. Losse, J. G. Vos and S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2492-2504; d) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 7238-7266; e) P. Du and R. Eisenberg, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6012-6021.
- [2] a) G. M. Brown, B. S. Brunshwig, C. Creutz, J. F. Endicott and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1298-1300; b) B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3404-3412; c) M. Guttentag, A. Rodenberg, R. Kopelent, B. Probst, C. Buchwalder, M. Brandstätter, P. Hamm and R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 59-64; d) C. V. Krishnan and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2141-2142; e) C. V. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H. A. Schwarz and N. Sutin, *Isr. J. Chem.* **1982**, 22, 98-106; f) J. R. Fisher and D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 809-813; g) S. Oishi, *J. Mol. Cat.* **1987**, 39, 225-232; h) U. Kölle and M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 567-570; i) R. Bauer and H. A. F. Werner, *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, 19, 497-499; j) S. Tanaka, S. Masaoka, K. Yamauchi, M. Annaka and K. Sakai, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11218-11226; k) S. Fukuzumi, T. Kobayashi and T. Suenobu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 728-731; l) Y. Sano, A. Onoda and T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8229-8231; m) F. Wang, W.-G. Wang, X.-J. Wang, H.-Y. Wang, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 3193-3197; n) H. Ozawa and K. Sakai, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2227-2242; o) W. Zhang, J. Hong, J. Zheng, Z. Huang, J. S. Zhou and R. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20680-20683; p) T. M. McCormick, Z. J. Han, D. J. Weinberg, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10660-10666; q) M. Kirch, J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1345-1384.
- [3] B. D. Stubbart, J. C. Peters and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18070-18073.
- [4] W. M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian, X. A. N. Ma, H. Zhou, N. J. DeYonker, T. C. Pham, J. C. Bollinger, D. L. Baker, B. Yan, C. E. Webster and X. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 5941-5944.
- [5] E. Amouyal and P. Koffi, *J. Photochem.* **1985**, 29, 227-242.
- [6] K. S. Weddle, J. D. Aiken and R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5653-5666.
- [7] a) I. M. F. De Oliveira, J. C. Moutet and N. Vlachopoulos, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 291, 243-249; b) S. Cosnier, A. Deronzier and N. Vlachopoulos, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1989**, 1259-1261; c) S. Chardon-Noblat, S. Cosnier, A. Deronzier and N. Vlachopoulos, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 352, 213-228; d) S. Chardon-Noblat, I. M. F. De Oliveira, J. C. Moutet and S. Tingry, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 99, 13-21.
- [8] P. A. Marnot, R. Ruppert and J. P. Sauvage, *New J. Chem.* **1981**, 5, 543.
- [9] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. Vonzelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85-277.
- [10] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7502-7510.
- [11] Y. Kawanishi, N. Kitamura and S. Tazuke, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2968-2975.
- [12] A. Sivanesan and S. A. John, *Biosens. Bioelectron.* **2007**, 23, 708-713.
- [13] J. M. Lehn and R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 157-173.
- [14] a) J. Lalevee, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, D. Gimes and J. P. Fouassier, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 1986-1991; b) J. Lalevée, N. Blanchard, M.-A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary and J. Fouassier, *Polym. Bull.* **2012**, 68, 341-347.
- [15] J. Dong, M. Wang, P. Zhang, S. Yang, J. Liu, X. Li and L. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 15089-15096.

- [16] a) S. Metz and S. Bernhard, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7551-7553; b) P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline and S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10498-10506; c) E. D. Cline, S. E. Adamson and S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10378-10388.
- [17] a) F. Gartner, D. Cozzula, S. Losse, A. Boddien, G. Anilkumar, H. Junge, T. Schulz, N. Marquet, A. Spannenberg, S. Gladiali and M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6998-7006; b) F. Gartner, A. Boddien, E. Barsch, K. Fumino, S. Losse, H. Junge, D. Hollmann, A. Bruckner, R. Ludwig and M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6425-6436.
- [18] P. Zhang, M. Wang, Y. Na, X. Q. Li, Y. Jiang and L. C. Sun, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1204-1206.
- [19] F. Prieto, B. A. Coles and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7442-7447.
- [20] C. Creutz, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4449-4452.
- [21] C. Creutz, N. Sutin and B. S. Brunshwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1297-1298.
- [22] La cinétique d'apparition de l'état excité de $[\text{RuII}(\text{bpy})_3]^{2+}$ n'a pas été déterminée car elle se produit à une échelle de temps inférieure à la nanoseconde
- [23] a) I. M. D. Olivera, *Thèse de doctorat 1992*, Université Joseph Fourier Grenoble I, Laboratoire LEOPR; b) C. Caix, *Thèse de doctorat 1996*, Université Joseph Fourier Grenoble I, Laboratoire LEOPR.
- [24] G. Kew, K. DeArmond and K. Hanck, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 727-734.
- [25] M. Chou, C. Creutz, D. Mahajan, N. Sutin and A. P. Zipp, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3989-3997.
- [26] a) G. M. Brown, S. F. Chan, C. Creutz, H. A. Schwarz and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7638-7640; b) S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 369-379; c) N. Sutin, C. Creutz and E. Fujita, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, 19, 67-92.

Chapitre 1

Synthèse, propriétés électrochimiques et photocatalytiques de complexes polynucléaires associant par liaison covalente un catalyseur de rhodium à un photosensibilisateur de ruthénium

I. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le système homogène à trois composants constitué du catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$, du photosensibilisateur $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**) et de l'ascorbate de sodium comme donneur d'électron sacrificiel est l'un des plus efficaces pour la réduction des protons en milieu purement aqueux. Seul le système décrit cette année par Zhao^[1] utilisant un catalyseur à base de cobalt présente un nombre de cycles catalytiques plus élevé. Cependant, la stabilité du système **PS1**/ $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ /NaHA/H₂A est encore limitée, notamment pour les faibles concentrations en catalyseur. Il s'avère également que, bien que le catalyseur et le photosensibilisateur se décomposent au cours du processus photocatalytique, la décomposition du photosensibilisateur est la plus rapide. Un moyen potentiel d'améliorer les performances de ce système, qui fera l'objet de ce chapitre, est de coupler le catalyseur et le photosensibilisateur au sein d'une même molécule *via* un ligand pontant. En effet, dans un tel complexe polynucléaire, également dénommé « photocatalyseur », le photosensibilisateur et le catalyseur sont maintenus proches l'un de l'autre, ce qui devrait faciliter le transfert électronique intramoléculaire photoinduit entre les deux sous-unités et éliminer, de ce fait, la nécessité d'avoir un contact par diffusion des molécules au cours de la photocatalyse. Un certain nombre de « photocatalyseurs » de ce type ont été synthétisés ces dernières années pour la catalyse de réductions des protons en association avec un donneur d'électron, le lien pontant les deux unités pouvant être conjugué ou non^[2]. Cependant, si certains systèmes récents s'avèrent très efficaces en termes de nombre de cycles catalytiques en milieu hydro-organique, avec une activité améliorée par rapport à un système non connecté, aucun n'est très actif en purement aqueux (voir chapitre 1). A notre connaissance, le photocatalyseur **RuPt1** (voir schéma 11, chapitre 1)^[3] associé à EDTA décrit par Sakai constitue actuellement le meilleur système polynucléaire opérant dans l'eau. Pourtant ses performances sont limitées à 4,8 TON_{Cat}.

Par ailleurs, les photocatalyseurs les plus efficaces de la littérature en milieu hydro-organique (CH₃CN ou DMF/H₂O (0,62 M)) ont été publiés par le groupe de Brewer et associent une ou deux unités ruthénium(II) polypyridiniques photosensibles à un catalyseur à base de rhodium(III) (Schéma 1). Dans ces complexes, bi- ou trinuéclaires, les différentes sous-unités sont couplées électroniquement par l'intermédiaire du ligand pontant 2,3-di(pyridin-2-yl)pyrazine (dpp). Ces complexes, et plus particulièrement les trinuéclaires possédant deux ligands Br⁻, s'avèrent très performants après optimisation des conditions de catalyse en milieu DMF/H₂O (0,62 M)/[DMAH][CF₃SO₃] DMA 3.1 M (concentration catalyseur : 1,2x10⁻⁴

M) sous irradiation monochromatique à l'aide de diodes laser ($\lambda = 460$ ou 470 nm). En effet, le complexe trinuécléaire à ligands bpy [$\{(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dpp})\}_2\text{RhBr}_2\text{]}^{5+}$ réalise 420 TON_{Cat} en 50h et jusqu'à 820 TON_{Cat} si l'irradiation est prolongée^[4], tandis que le complexe à ligand phenylphénantroline [$\{(\text{Ph}_2\text{phen})_2\text{Ru}(\text{dpp})\}_2\text{RhBr}_2\text{]}^{5+}$ réalise 610 TON en 20h, 870 après 46h et jusqu'à 1300 si l'irradiation est poursuivie^[5]. En revanche, parmi l'ensemble des composés binucléaires synthétisés, seul le complexe [$\{(\text{Ph}_2\text{phen})_2\text{Ru}(\text{dpp})\text{RhCl}_2(\text{Ph}_2\text{phen})\}]^{3+}$ est actif pour la production d'hydrogène avec une production de 93 TON_{Cat} après 20h en milieu DMF/H₂O (0,62 M)/[DMAH][CF₃SO₃] DMA 3.1 M (concentration catalyseur : $1,3 \times 10^{-4}$ M) sous irradiation à $\lambda = 470$ nm. Bien que les autres complexes binucléaires subissent également un transfert d'électrons générant un centre Rh(I), celui-ci dimérise, désactivant le catalyseur. L'introduction des ligands Ph₂Phen encombrés stériquement qui prévient la dimérisation permet une production d'hydrogène avec le complexe [$(\text{Ph}_2\text{phen})_2\text{Ru}(\text{dpp})_2\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{phen})\text{Br}_2\text{]}^{5+}$. Enfin, il s'avère que ces systèmes perdent quasi totalement leur efficacité en milieu purement aqueux. En effet, la photolyse à 470 nm de solutions aqueuse du complexe trinuécléaire [$\{(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dpp})\}\text{RhBr}_2\text{}]\text{Br}_2$ ($6,5 \times 10^{-5}$ M) dans l'eau (pH variant de 9,8 à 7,9) en présence de TEOA (1,5 M) produit des quantités très faibles d'hydrogène correspondant à des TON_{Cat} allant de 1,0 à 2,9^[6].

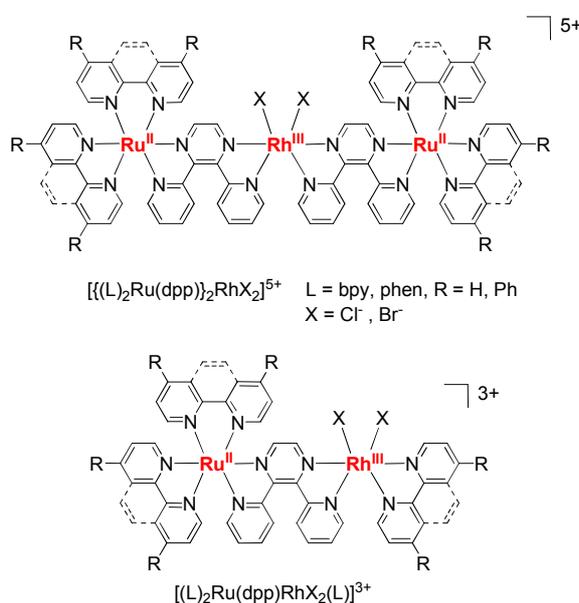


Schéma 1 : Photocatalyseurs de ruthénium-rhodium développés par le groupe de Brewer.

Dans ce contexte, nous avons synthétisé trois nouveaux complexes hétéro-bimétalliques de ruthénium-rhodium

$$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}2)]_2\text{RhCl}_2\text{]}^{5+} \quad (\text{PS1-1-PS1})$$

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}2)\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})\text{Cl}_2\text{]}^{3+}$ (**PS1-1**) et $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L}2)\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cp}^*\text{Cl}]\text{]}^{2+}$ (**PS1-3'**) (L2 =

1,2-bis[4-(4'-méthyl-2,2'-bipyridyl)]éthane) (Schéma 2) couplant une unité catalytique de rhodium (III) de type $\{\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2\}^+$ ou $\{\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}\}^+$ de manière covalente à une ou deux unités photosensibles $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dmbpy})\}^{2+}$. Le ligand pontant utilisé, constitué de deux ligands bipyridine reliées par une chaîne alkyle à deux carbones (ligand L2 noté également dmbpy-dmbpy) est **non conjugué afin de maintenir intacte les propriétés électroniques de chacune des sous unités.**

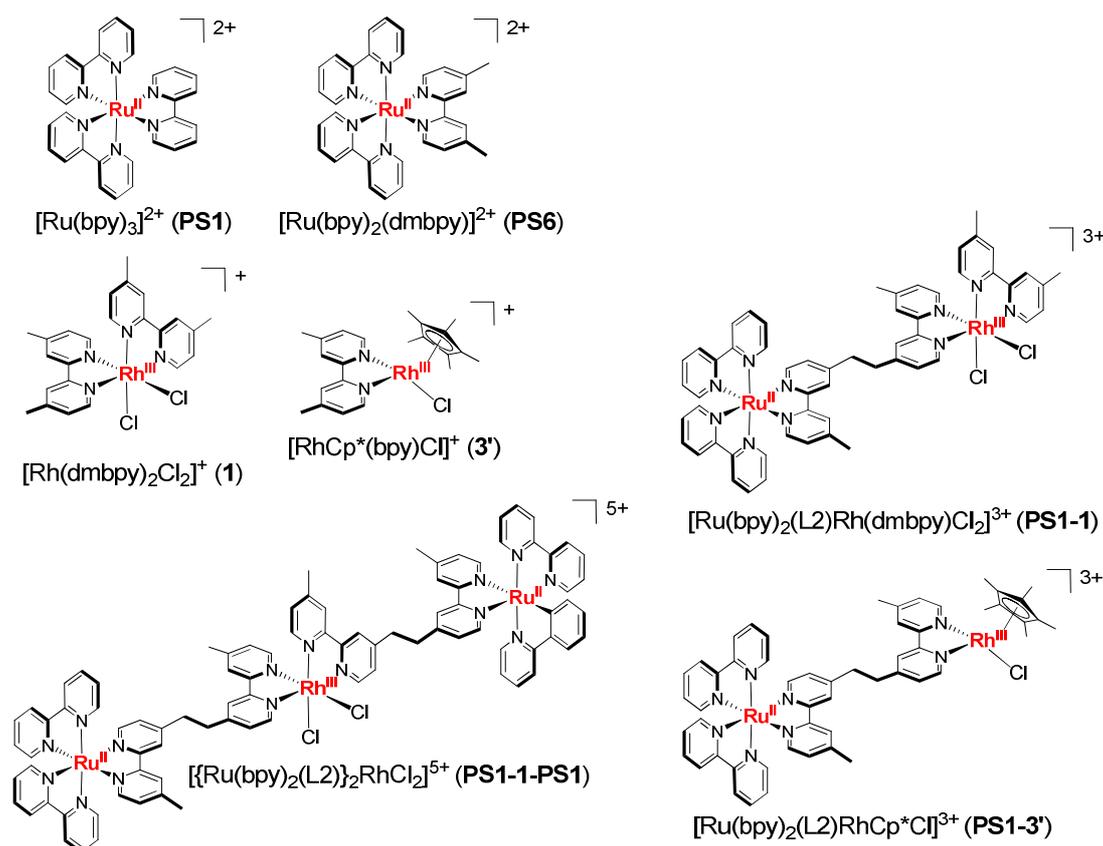


Schéma 2: Représentation des complexes homo- et hétéro-bimétalliques de rhodium et de ruthénium étudiés.

Ce chapitre est consacré dans un premier temps, à la synthèse de ces photocatalyseurs trinuéaire et binuéaire ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés électrochimiques et spectroscopiques. Puis seront abordées les performances photocatalytiques pour la réduction des protons des ces trois complexes en milieu purement aqueux en présence du tampon acide ascorbique/ascorbate ($\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$) (1.1 M). Afin d'évaluer l'effet du couplage du photosensibilisateur au catalyseur, l'activité de production d'hydrogène de ces systèmes polynucléaires est également comparée à celle d'un mélange de complexes PS1 et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ou $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$ en utilisant les mêmes concentrations respectives.

Enfin cette activité sera comparée à celle du complexe trinuéculaire $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$ décrit par Brewer qui sera également testé dans nos conditions expérimentales.

II. Synthèses des complexes polynucléaires

Les complexes polynucléaires de ruthénium-rhodium ont été synthétisés en faisant réagir le complexe précurseur de ruthénium(II), $[Ru(bpy)_2(L2)]^{2+}$, avec différents précurseurs de rhodium(III). Une synthèse détaillée est donnée dans la partie expérimentale. La pureté des complexes a été vérifiée par analyse élémentaire et confirmée par spectrométrie de masse électrospray (ESI-MS), spectroscopie d'absorption UV-Visible et électrochimie (voir partie III). Le complexe $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$ a été synthétisé en collaboration avec l'équipe de Fabrice Odobel de l'Université de Nantes, suivant le mode opératoire décrit par Brewer.^[7]

II.1. Synthèse du ligand L2 et du complexe $[Ru(bpy)_2(L2)](PF_6)_2$

Le ligand L2 et le complexe $[Ru(bpy)_2(L2)]^{2+}$ ont été synthétisés selon des modes opératoires déjà décrits dans la littérature^[8]. Le complexe $[Ru(bpy)_2(L2)]^{2+}$ est obtenu par réaction entre le précurseur $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ et le ligand L2 en quantité équimolaire dans un mélange éthanol/eau (80/20) porté à reflux durant 4h (Schéma 3).

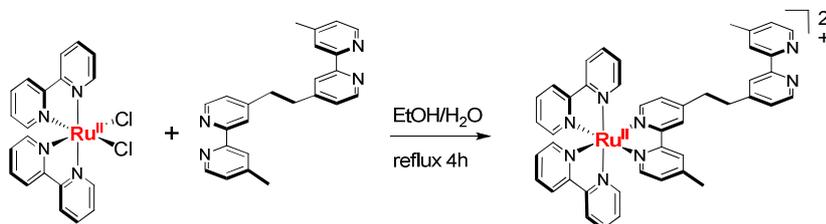
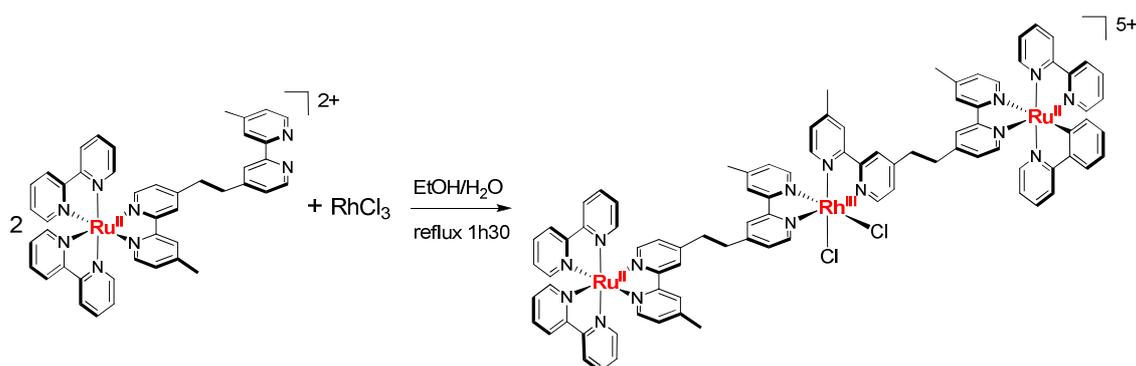


Schéma 3: Synthèse du complexe $[Ru(bpy)_2(L2)](PF_6)_2$

Le produit brut est purifié par chromatographie afin d'éliminer les résidus de réactifs mais également les dimères de type $[Ru(bpy)_2(L2)Ru(bpy)_2]^{4+}$ pouvant se former lors de la réaction de complexation. Le composé est obtenu avec un rendement d'environ 50 %.

II.2. Synthèse du complexe trinuéculaire $[\{Ru(bpy)_2(L2)\}_2RhCl_2](PF_6)_5$ (**PS1-1-PS1**)

Le complexe **PS1-1-PS1** a été synthétisé avec un rendement de 80% par réaction entre deux équivalents de $[Ru(bpy)_2(L2)]^{2+}$ et un équivalent de sel de rhodium $RhCl_3 \cdot xH_2O$ (38% Rh) dans un mélange éthanol/eau (1/1) porté à reflux durant 1h30 (Schéma 4).

Schéma 1 : Synthèse de **PS1-1-PS1**

Les solvants ont été évaporés sous vide et le produit brut a été redissous dans un minimum de CH_3CN . L'ajout d'un excès de solution aqueuse saturée en KPF_6 a permis la précipitation d'une poudre rouge-orangé de **PS1-1-PS1**. Le composé a alors été lavé avec de l'eau à 0°C , puis reprécipité dans CH_3CN /éther diéthylique. Le solide obtenu a alors été filtré puis séché sous vide.

*II.3. Synthèse du complexe binucléaire $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}2)\text{Rh}(\text{dmbpy})\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$ (**PS1-1**) et du complexe précurseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$*

II.3.a. Synthèse du complexe $[\text{Rh}(\text{dmbpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$

Afin de synthétiser le complexe **PS1-1** nous avons, tout d'abord, mis au point la synthèse d'un nouveau complexe de rhodium précurseur possédant un seul ligand dmbpy. Pour cela, le sel de rhodium $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (38% Rh) a été mis à réagir dans un mélange $\text{MeOH}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1/5) à reflux avec un équivalent de ligand dmbpy conduisant à la formation du complexe mononucléaire de rhodium(III), $[\text{Rh}(\text{dmbpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ (Schéma 5(a)). Après 40 min de réaction, les solvants ont été retirés sous vide et le produit brut a été purifié par chromatographie. Le produit a alors été recristallisé dans MeOH et séché sous vide. Le rendement obtenu est de l'ordre de 50%. Des mono-cristaux de ce complexe ont été obtenus diffusion de pentane dans une solution de CH_3CN et caractérisés par diffraction des rayons X (voir partie expérimentale pour les données cristallographiques).

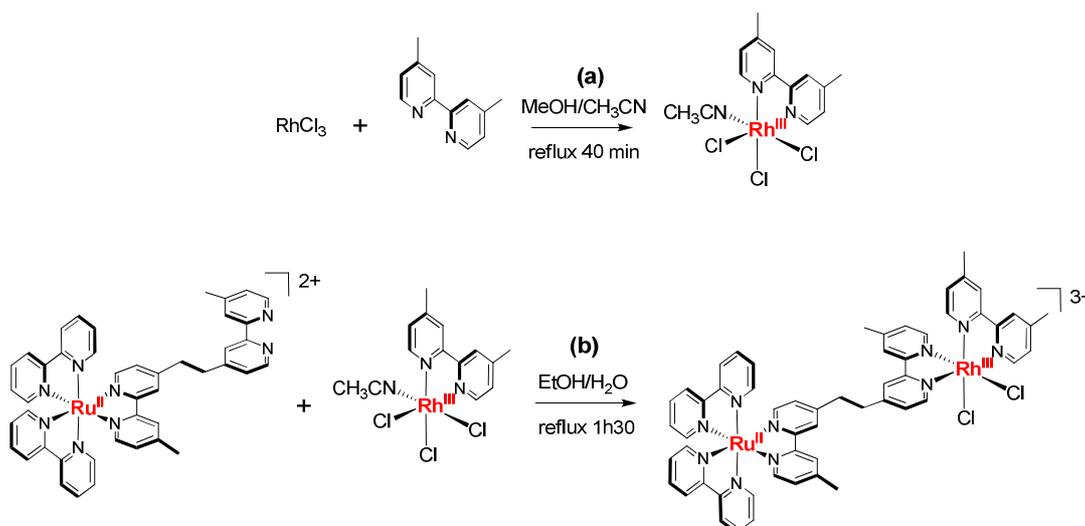


Schéma 5 : Synthèse des complexes $[\text{Rh}(\text{dmbpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ (a) et **PS1-1** (b)

II.3.b. Synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}2)\text{Rh}(\text{dmbpy})\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$ (**PS1-1**)

Le complexe **PS1-1** est finalement obtenu par réaction entre un équivalent du précurseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ et un équivalent du précurseur $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}2)]^{2+}$ dans un mélange EtOH/ H_2O porté à reflux durant 1h30 (Schéma 5(b)). Les solvants ont été évaporés sous vide et le produit brut a été redissous dans un minimum de CH_3CN . L'ajout d'un excès de solution aqueuse saturée en KPF_6 a permis la précipitation d'une poudre rouge-orangé de **PS1-1**. Le composé a alors été lavé avec de l'eau à 0°C , redissous dans un minimum de CH_3CN et reprecipité par ajout d'éther diéthylique. Le solide obtenu a alors été filtré puis séché sous vide. Le rendement est de l'ordre de 80%.

II.4. Synthèse du complexe binucléaire $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}2)\text{RhCp}^*\text{Cl}](\text{PF}_6)_3$ (**PS1-3'**)

Le complexe **PS1-3'** a été synthétisé par réaction entre un équivalent de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}2)]^{2+}$ et 0.55 équivalents du complexe binucléaire de rhodium $[\text{Rh}_2\text{Cp}^*_2\text{Cl}_2]$ dans un mélange EtOH/ H_2O porté à reflux durant 1h30 (Schéma 6).

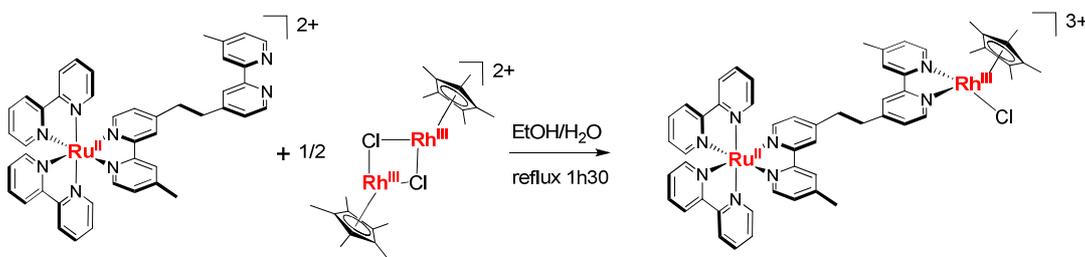


Schéma 6: Synthèse de **PS1-3'**

Les solvants ont été évaporés sous vide et le produit brut a été redissous dans un minimum de CH₃CN. L'ajout d'un excès de solution aqueuse saturée en KPF₆ a permis la précipitation d'une poudre rouge-orangé de [(Ru(bpy)₂(L2)RhCp*Cl)](PF₆)₃. Le composé a alors été lavé avec de l'eau à 0°C, redissous dans un minimum de CH₃CN et reprécipité par ajout d'éther diéthylique. Le solide obtenu a alors été filtré puis séché sous vide. Le rendement est de l'ordre de 80%

III. Caractérisation électrochimique et spectroscopique des complexes polynucléaires

Les propriétés électrochimiques des trois complexes polynucléaires synthétisés, **PS1-1-PS1**, **PS1-1** et **PS1-3'** ont été étudiées dans CH₃CN, 0,1 M [Bu₄N]ClO₄. Comme nous allons le voir, les voltampérométries cycliques et sur électrode tournante de ces complexes correspondent à la superposition de l'électroactivité des sous-unités ruthénium {Ru(bpy)₂(dmbpy)}²⁺ et rhodium, {(dmbpy)₂RhCl₂}³⁺ ou {(dmbpy)Cp*RhCl}⁺, dans leurs proportions respectives (2Ru:1Rh pour **PS1-1-PS1**, 1Ru : 1Rh pour **PS1-1** et **PS1-3'**) (Tableau 1).

Tableau 1: Récapitulatifs des potentiels rédox des complexes polynucléaires ainsi que de leurs précurseurs dans CH₃CN, 0,1 M [Bu₄N]ClO₄ versus Ag/Ag⁺ (0,01 M AgNO₃ in CH₃CN, 0.1 M [Bu₄N]ClO₄) sur électrode de carbone vitreux (Ø = 3 mm), v = 100 mV/s. $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

Complexes	Processus anodiques	Processus cathodiques			
	Ru ^{II} /Ru ^{III} $E_{1/2}/V$ ($\Delta E_p/mV$)	Rh ^{III} →Rh ^I / Rh ^I →Rh ^{III} $E_{pc}(V)/E_{pa}(V)$	Réduction centrées sur les ligands $E_{1/2}/V(\Delta E_p/mV)$		
[Ru(bpy) ₂ (L2)] ²⁺	+0,91(60)		-1,66 (50)	-1,85 (50)	-2,10 (50)
[Rh(dmbpy) ₂ Cl ₂] ⁺ (1)		-1,28 /-0,72	-1,77 (70)	-2,01 (60)	
[RhCp*(dmbpy)Cl] ⁺ (3')		-1,22 /-1,08	-2,48 (60)		
PS1-1	+0,93 (60)	-1,27 /-0,64	-1,64 (40)	-1,71 (70)	-1,91 (50) -2,05 (60)
PS1-1-PS1	+0,93 (60)	-1,26 /-0,72	-1,63 (60)	-1,80 ^a (90)	-2,12 ^a (90)
PS1-3'	+0,93 (60)	-1,16 / -1,07	-1,65 (60)	-1,88 (60)	-2,14 (60) -2,63 ^b
[(phen) ₂ Ru(dpp)] ²⁺ [⁹]	+1,125 ^c		-1,345 ^c (dpp ^{0/-})	-1,745 ^c (phen ^{0/-})	
{(bpy) ₂ Ru(dpp)} ₂ RhCl ₂] ⁵⁺ [⁹]	+1,275 +1,60 ^c	-0,695 -0,37 ^c	-1,085 -0,76 ^c (dpp ^{0/-})	-1,335 -1,01 ^c (dpp ^{0/-})	

^aCette valeur ne peut pas être précisément mesurée puisque le système est fortement déformé par l'adsorption du produit de réduction à la surface de l'électrode. ^bSystème irréversible. ^cPotentiels en V vs. Ag/AgCl (+ 0,325 V vs. Ag/Ag⁺).

Les potentiels associés sont très similaires à ceux des complexes monométalliques, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}2)]^{2+}$, $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et $[\text{RhCp}^*(\text{dmbpy})\text{Cl}]^+$. Ceci confirme, comme attendu, l'absence de couplage électronique entre les différentes sous unités ruthénium et rhodium.

III.1. Propriétés électrochimique du complexe **PS1-1**

La Figure 1 présente la courbe de voltamétrie cyclique du complexe binucléaire **PS1-1** à laquelle sont superposées celles des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}2)]^{2+}$ et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$. Dans la région des potentiels anodiques, la voltammétrie cyclique de **PS1-1** présente un système d'oxydation réversible à $E_{1/2} = +0,93 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ associé à l'oxydation du centre métallique $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ de la sous-unité ruthénium (Eq. 1).

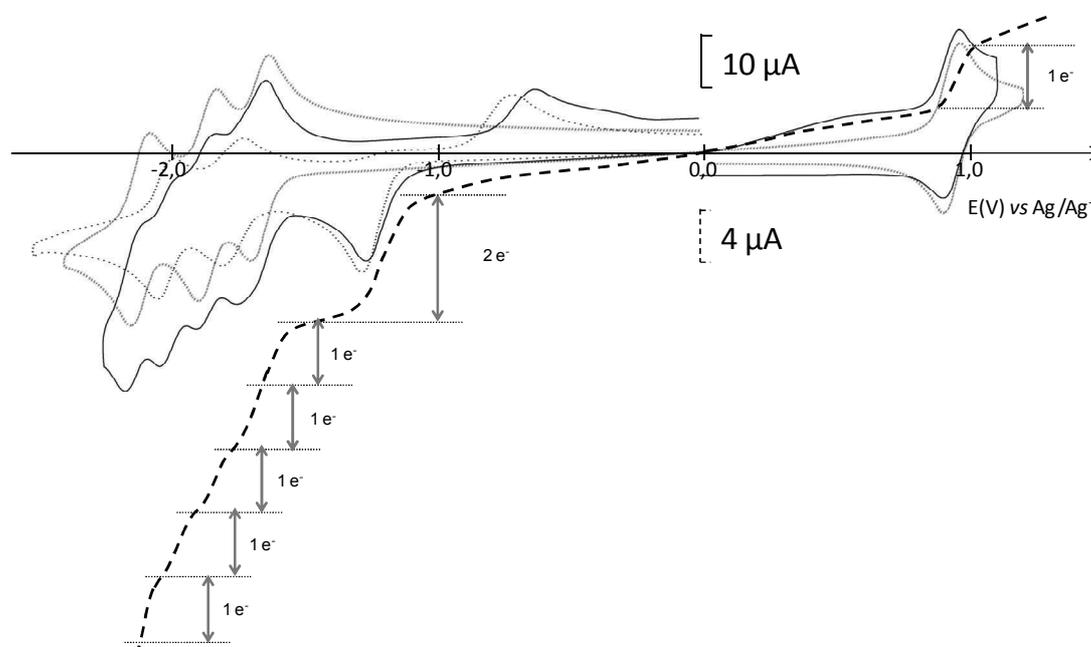
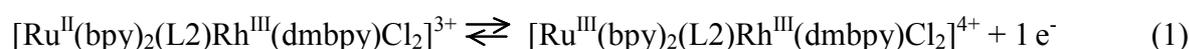
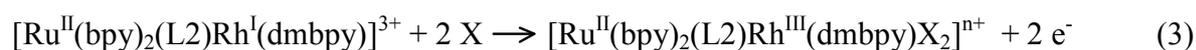
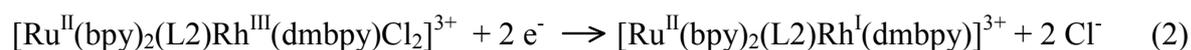
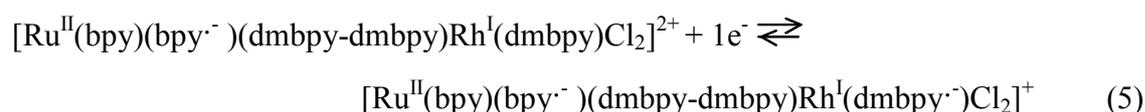
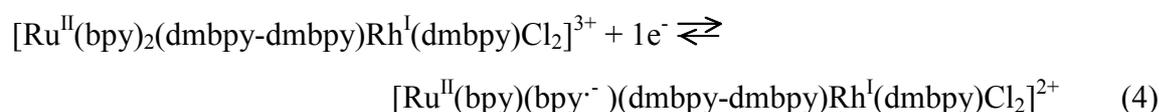


Figure 1 : Courbes de voltamétrie cyclique dans CH_3CN , 0,1 M $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ sur électrode de carbone ($\text{Ø} = 3\text{mm}$), $v = 100 \text{ mV/s}$ de solutions contenant : **PS1-1** (trait plein, 0,5 mM) ; $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (pointillés larges, 0,5 mM) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}2)]^{2+}$ (pointillés fins, 1 mM). (- - -) courbe de voltamétrie sur électrode à disque tournant de carbone vitreux ($\text{Ø} = 2 \text{ mm}$), $\omega = 600 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

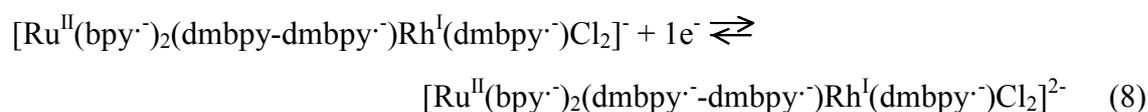
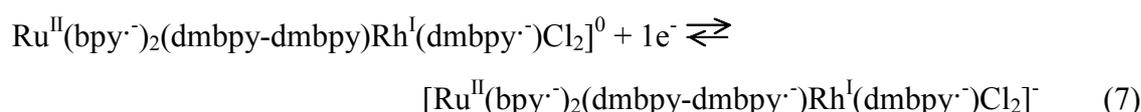
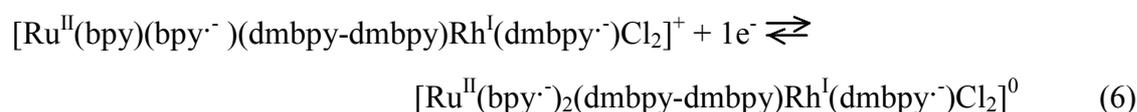
Dans la région des potentiels cathodiques, le premier système observé à $E_{p_c} = -1,27 \text{ V}$, irréversible, correspond à la réduction bi-électronique ($\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$) de la sous unité rhodium (Eq. 2) qui s'accompagne de la libération des deux ligands Cl^- . Le pic irréversible d'oxydation associé, observé lors le balayage retour à $E_{p_a} = -0,64 \text{ V}$, correspond à la réoxydation du centre métallique ($\text{Rh}^{\text{I}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{III}}$) associé à la recoordination de deux ligands exogènes X, pouvant être le solvant (CH_3CN) ou l'ion chlorure (voir Chapitre II) (Eq. 3).



A des potentiels plus cathodiques, cinq systèmes de réduction successifs réversibles centrés sur les ligands bipyridines sont observables. Chaque système de réduction correspond à la réduction à 1 électron d'une unité bipyridine par centre métallique, trois de ces systèmes pour la sous unité ruthénium et deux pour la sous unité rhodium. L'attribution de ces systèmes a été réalisée par comparaison avec les valeurs des potentiels des complexes parents $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{L2})]^{2+}$ et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ (Tableau 1). Les deux premiers systèmes de réduction, très proches en potentiel ($E_{1/2} = -1,64$ et $-1,71$ V), correspondent à la réduction d'un ligand bipyridine de la sous unité ruthénium puis de la sous unité rhodium (Eqs. 4 et 5).



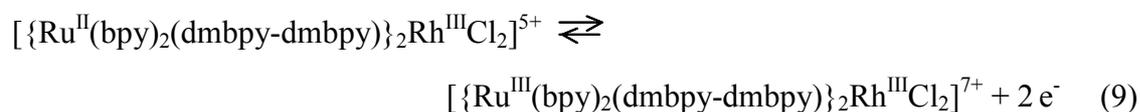
La réduction du deuxième et du troisième ligand bipyridine de la sous unité ruthénium se situe respectivement à $E_{1/2} = -1,91$ et $-2,17$ V et pour la sous unité rhodium, la réduction du deuxième ligand dmbpy est observable à $-2,05$ V vs Ag/Ag^+ (Eqs. 6-8).



Le tracé sur électrode tournante permet de confirmer la stœchiométrie 1/1 entre les sous unités ruthénium et rhodium: deux électrons sont échangés pour la réduction $\text{Rh}^{\text{I}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ tandis qu'un électron est échangé pour l'oxydation $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. Par ailleurs, chacun des cinq systèmes de réduction centrés sur les ligands bipyridine correspond bien à l'échange de d'un électron (Figure 1).

III.2. Propriétés électrochimiques du complexe **PS1-1-PS1**

Le voltamogramme du complexe trinuécléaire **PS1-1-PS1** (présenté Figure 2) montre une vague anodique réversible bi-électronique attribuée à l'oxydation des deux centres ruthénium(II) à $E_{1/2} = 0,93\text{V}$ (Eq. 9).



Comme pour le complexe **PS1-1** dans le domaine cathodique, le premier système de réduction observé à $E_{\text{pa}} = -1,26\text{V}$ est attribué à la réduction bi-électronique du centre métallique rhodium(II) qui s'accompagne de la libération des deux ligands Cl^- (Eq. 10).

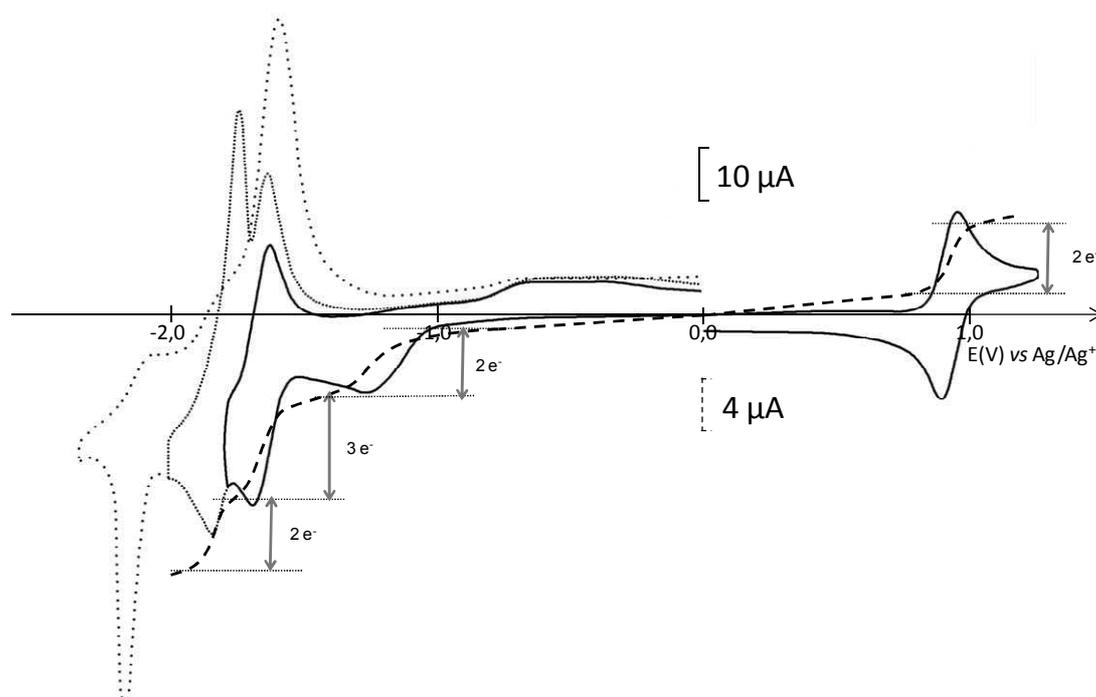
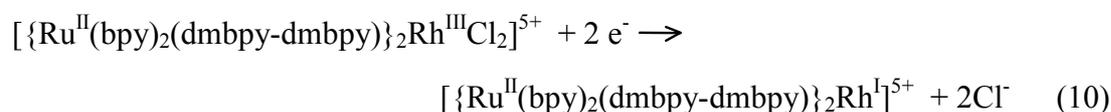
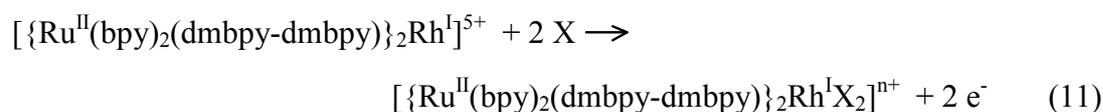
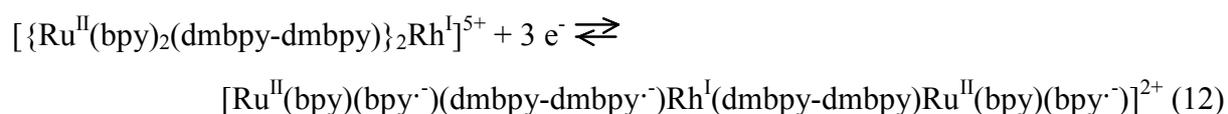


Figure 2 : (— et) Courbes de voltamétrie cyclique dans CH_3CN , $0,1\text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ sur électrode de platine ($\text{Ø} = 5\text{mm}$), $v = 100\text{ mV/s}$ d'une solution contenant $0,25\text{ mM}$ de **PS1-1-PS1**; (- - -) courbe de voltamétrie sur électrode à disque tournant de carbone vitreux ($\text{Ø} = 2\text{ mm}$), $\omega = 600\text{ tr min}^{-1}$, $v = 20\text{ mV.s}^{-1}$

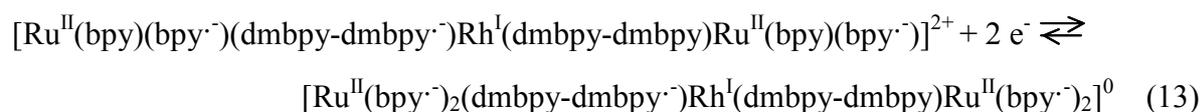
Le pic irréversible d'oxydation associé, de faible intensité, observé lors le balayage retour à $E_{pa} = -0,72$ V, correspond à la réoxydation du centre métallique associé à la recoordination de deux ligands exogènes X, pouvant être le solvant (CH_3CN) ou l'ion chlorure (Eq. 11).



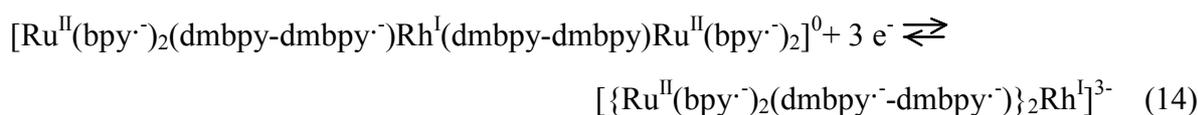
A des potentiels plus négatifs, on observe les réductions centrées sur les ligands bipyridine. Bien que les réductions mono-électroniques et réversibles des ligands bipyridines des sous-unités rhodium et ruthénium soit clairement séparées (>100 mV) (Tableau 1), le voltamogramme ne montre que trois vagues de réductions successives (Figure 2). Le premier système se situant à $E_{1/2} = -1,63$ V est réversible et correspond à l'échange, selon l'étude par électrode tournante, de trois électrons. Ce système peut donc être attribué à la réduction d'un ligand bipyridine sur chacune des sous unités ruthénium superposées à la réduction d'un ligand bipyridine de la sous unité rhodium (Eq. 12) compte-tenu du potentiel de réduction des molécules mononucléaires.



Les deux derniers systèmes à $E_{1/2} = -1,80$ V et $-2,12$ V vs Ag/Ag^+ sont distordus en raison d'un important phénomène d'adsorption couplé au deuxième processus de réduction ($E_{1/2} = -1,63$ V). Le deuxième système échange deux électrons et est attribué à la réduction à un électron d'un deuxième ligand bipyridine de chaque sous unité ruthénium (Eq. 13).



L'espèce, globalement neutre, formée $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^{\cdot-})_2(\text{dmbpy-dmbpy}^{\cdot-})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy-dmbpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^{\cdot-})_2]^{0}$, est responsable du processus d'absorption associé à ce système car elle s'électrodépose à la surface de l'électrode et se désorbe, soit par réoxydation lors du balayage retour (pic gaussien caractéristique), soit lors du balayage à des potentiels plus cathodiques englobant le troisième processus de réduction des ligands bipyridines. Le troisième système, se situant à $E_{1/2} = -2,12$ V, peut être attribué à la réduction du troisième ligand bipyridine des deux sous unités ruthénium superposées à la réduction du deuxième ligand dmbpy de la sous unité rhodium (Eq. 14). L'échange de trois électrons pour ce système ne peut cependant pas être vérifié par électrode tournante en raison du phénomène d'absorption.



Le tracé sur électrode tournante permet de confirmer le nombre d'électron mis en jeu dans chacun des processus d'oxydation et de réduction ainsi que la stœchiométrie 2/1 dans le complexe entre les sous unités ruthénium et rhodium.

III.3. Propriétés électrochimiques du complexe **PS1-3'**

L'étude électrochimique du complexe **PS1-3'** est plus aisée, les différents systèmes de réduction et d'oxydation étant clairement séparés (Tableau 1). Dans le domaine des potentiels anodiques (Figure 3), le système $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ est observable à $E_{1/2} = 0,93 \text{ V}$ (Eq. 15).

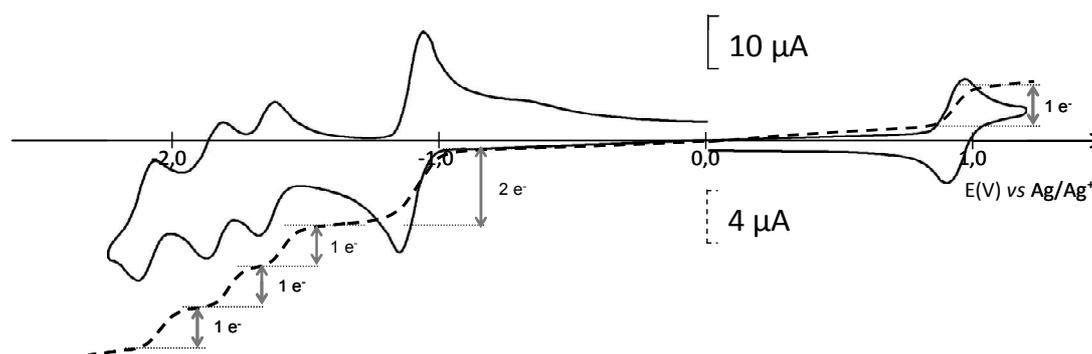
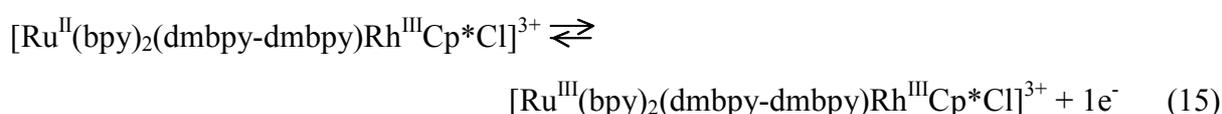
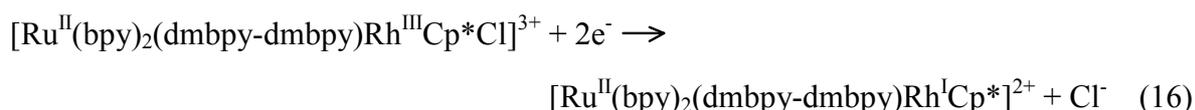
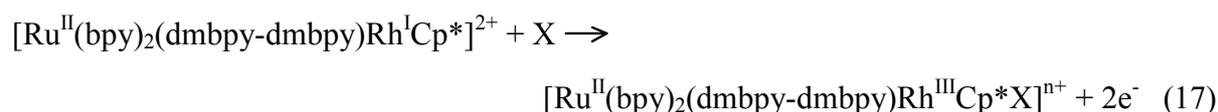


Figure 3 : (—) Courbe de voltamétrie cyclique dans CH_3CN , $0,1 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ sur électrode de carbone ($\text{Ø} = 3 \text{ mm}$), $v = 100 \text{ mV/s}$ de solutions contenant $0,5 \text{ mM}$ de **PS1-3'**; (- - -) courbe de voltamétrie sur électrode à disque tournant de carbone vitreux ($\text{Ø} = 2 \text{ mm}$), $\omega = 600 \text{ tr min}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

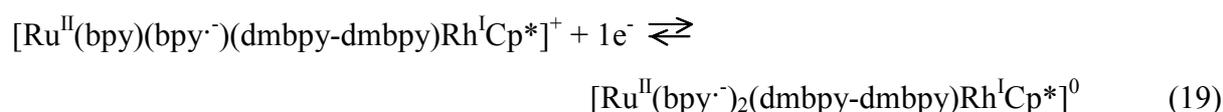
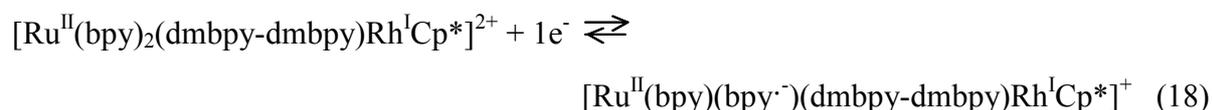
Dans le domaine cathodique le premier système observé est la vague de réduction bi-électronique de la sous unité rhodium à $E_{\text{pa}} = -1,16 \text{ V}$, associée à la libération du ligand chloro (Eq. 16).



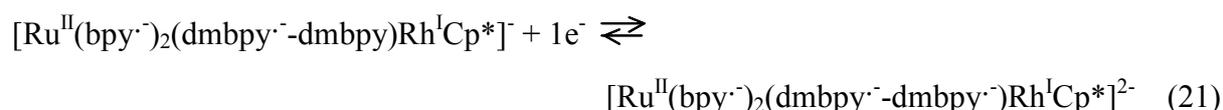
Lors du balayage retour, la réaction d'oxydation du centre métallique s'accompagne de la recoordination du ligand chloro ou d'une molécule de solvant (X) (Eq. 17).



A des potentiels plus négatifs, les trois vagues de réduction mono-électronique réversible des ligands bipyridines de la sous unité ruthénium sont observables à $E_{1/2} = -1,65 \text{ V}$, $-1,88 \text{ V}$ et $-2,14 \text{ V}$ (Eqs 18-20).



Enfin, un dernier système peut être observé à des potentiels très négatifs ($E_{\text{pc}} = -2,63 \text{ V}$) correspondant à la réduction mono-électronique du ligand dmbpy de la sous unité rhodium (Eq. 21).



III.4. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

Les complexes synthétisés ont également été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible dans CH_3CN et dans l'eau. Les données d'absorbance ainsi que les coefficients d'extinction molaire sont récapitulés dans les tableaux 2 et 3 ci-dessous.

Tableau 2 : Données UV/Vis dans CH_3CN des différents complexes étudiés.

Complexes	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dmbpy})]^{2+}$	286(76100) 426 ^a (11300) 454(13400)
$[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2(\text{Cl})_2]^+$	297(17730) 308(19200)
$[\text{Rh}(\text{dmbpy})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]^+$	302(8800) 380(2430)
PS1-1-PS1	286(156000) 309 ^a (58300) 430 ^a (25800) 453(29900)
PS1-1	286(77500) 309 ^a (42500) 430 ^a (12400) 453 (14900)
PS1-3'	287(78100) 305 ^a (28900) 430(12600) 453 (15200)

^a Epaulement

Tableau 3 : Données UV/Vis dans H₂O des différents complexes étudiés.

Complexes	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ (ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)
[Ru(bpy) ₂ (dmbpy)] ²⁺	286(77200) 426 ^a (11400) 454(13600)
[Rh(dmbpy) ₂ (Cl) ₂] ⁺	254(30800) 299(17100) 309(18900)
[Rh(dmbpy)(Cp*)Cl] ²⁺	302(9200) 380(2550)
PS1-1-PS1	286(154000) 309 ^a (57600) 430 ^a (25400) 453(29600)
PS1-1	286(76400) 309 ^a (41900) 430 ^a (11900) 453 (14700)
PS1-3'	287(77500) 305 ^a (28700) 430(12500) 453(15100)

^a Epaulement.

Comme pour les potentiels électrochimiques, les bandes d'absorptions des sous-unités des photocatalyseurs sont superposées, sans changement majeur, tant au niveau des longueurs d'ondes que des coefficients d'absorption molaire. Les différentes bandes à 454 nm sont aisément attribuables aux transitions MLCT des sous-unités ruthénium, de la même manière les bandes très intenses dans la région UV sont caractéristiques des transitions intra-ligands des sous-unités ruthénium. La présence des sous-unités rhodium au sein des différents complexes est démontrée par la présence d'épaulements à 309 nm pour les complexes **PS1-1-PS1** et **PS1-1** et à 305 nm pour le complexe **PS1-3'** sur les bandes de transition LLCT du ruthénium du à l'absorption du catalyseur à ces longueurs d'ondes.

IV. Activité photocatalytique des complexes polynucléaires en milieu aqueux

Les expériences de production photocatalytique d'hydrogène ont été réalisées à 298 K dans l'eau déionisé (5 mL) en présence de NaHA et H₂A (concentration total égale à 1,1 M). Les irradiations seront réalisées dans le domaine des longueurs d'onde du visible (400 – 700 nm) ainsi que sous une irradiation monochromatique à la longueur d'onde de 445 nm. L'hydrogène photogénéré a été quantifié par chromatographie en phase gaz (voir partie expérimentale). La gamme de concentrations étudiées pour les trois complexes polynucléaires s'étend de 1x10⁻⁶ M à 1x10⁻⁵ M. Le pH des solutions a été ajusté à 4,0 pour les complexes **PS1-1-PS1** et **PS1-1**, et à 3,6 pour le complexe **PS1-3'**, ce qui correspond aux conditions d'efficacité optimale pour les catalyseurs de rhodium [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ et [RhCp*(bpy)Cl]⁺, respectivement (voir chapitre III). Le nombre de cycle catalytique (TON) et la fréquence initiale (TOF = TON/h) sont toujours définis par rapport aux espèces rhodium(III) et notés

TON_{Cat} et TOF_{Cat}. Ils ont été calculés à partir de la quantité totale d'hydrogène photogénéré lors de la photocatalyse, c'est-à-dire lorsque la solution irradiée ne dégage plus d'hydrogène (voir partie expérimentale). Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4 ci-dessous. Les expériences de contrôle, réalisées à pH 4,0 ou à pH 3,6, en absence de complexes polynucléaire ou du couple NaHA/H₂A ne montrent aucune production d'hydrogène. Des valeurs reproductibles à moins de 3% ont été obtenues après des expériences répétées.

Tableau 1 : Activités photocatalytiques des différents systèmes étudiés en solution aqueuse en terme de TON_{Cat}, TOF_{Cat} et n_{H₂}. Expériences réalisées à température ambiante (25°C) dans l'eau (5 mL), avec les complexes polynucléaires **PS1-1-PS1**, **PS1-1** et **PS1-3'** ou avec un couple photosensibilisateur **PS1**/catalyseur (Cat = [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ (**1**) et [RhCp*(bpy)Cl]⁺ (**3'**)) en présence de NaHA et H₂A ([H₂A] + [NaHA] = 1.1 M), sous irradiation en lumière visible (400-700 nm)

PS ou PSCat (mol L ⁻¹)	Cat (mol L ⁻¹)	pH	PS:Cat ratio	TON _{Cat}	TOF _{Cat}	n _{H₂} (μmol)
PS1-1-PS1 (1x10 ⁻⁵)		4,0	2:1	310	99,8	15,5
PS1-1-PS1 (5x10 ⁻⁶)		4,0	2:1	430	135,3	10,75
PS1-1-PS1 (2,5x10 ⁻⁶)		4,0	2:1	320	127,2	4
PS1-1-PS1 (1x10 ⁻⁶)		4,0	2:1	280	147,3	1,4
PS1 (2x10 ⁻⁵)	1 (1x10 ⁻⁵)	4,0	2:1	150	111	7,5
PS1 (1x10 ⁻⁵)	1 (5x10 ⁻⁶)	4,0	2:1	75	107,1	1,875
PS1 (5x10 ⁻⁶)	1 (2,5x10 ⁻⁶)	4,0	2:1	56	73,9	0,7
PS1 (2x10 ⁻⁶)	1 (1x10 ⁻⁶)	4,0	2:1	28	65,4	0,14
PS6 (2x10 ⁻⁵)	1 (1x10 ⁻⁵)	4,0	2 :1	84	108	4,2
PS1-1 (1x10 ⁻⁵)		4,0	1:1	235	66,7	11,75
PS1-1 (5x10 ⁻⁶)		4,0	1:1	235	66,7	5,88
PS1-1 (2,5x10 ⁻⁶)		4,0	1:1	235	66,7	2,94
PS1-1 (1x10 ⁻⁶)		4,0	1:1	235	66,7	1,47
PS1 (1x10 ⁻⁵)	1 (1x10 ⁻⁵)	4,0	1:1	110	95,4	5,5
PS1 (5x10 ⁻⁶)	1 (5x10 ⁻⁶)	4,0	1:1	53	81,9	1,325
PS1 (2,5x10 ⁻⁶)	1 (2,5x10 ⁻⁶)	4,0	1:1	Nd	Nd	Traces
PS1 (1x10 ⁻⁶)	1 (1x10 ⁻⁶)	4,0	1:1	Nd	Nd	Traces
PS1-3' (1x10 ⁻⁵)		3,6	1:1	76	15,2	3,76
PS1-3' (5x10 ⁻⁶)		3,6	1:1	76	7,4	1,88
PS1 (1x10 ⁻⁵)	3' (1x10 ⁻⁵)	3,6	1:1	11	2,8	0,54
PS1 (5x10 ⁻⁶)	3' (5x10 ⁻⁶)	3,6	1:1	9,5	2,1	0,24

IV.1. Cas du complexe **PS1-1-PS1**

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la concentration en complexe trinuéaire **PS1-1-PS1** sur l'activité catalytique. La figure 4 présente la quantité d'hydrogène produite et le nombre de TON_{Cat} pour la formation d'hydrogène en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations de ce complexe (de 1x10⁻⁶ M à 1x10⁻⁵ M) (Figure 4, traits pleins) et pour un mélange des complexes correspondants mononucléaires, **PS1** et [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ avec une stœchiométrie de 2/1 et des concentrations équivalentes à celles

de **PS1-1-PS1** (Figure 4, traits pointillés) à pH 4,0. A ce pH, les concentrations de NaHA et de H₂A sont équivalentes et égales à 0,55 M. Le complexe trinuélaire est un photocatalyseur très actif pour la production d'hydrogène puisque des TON_{Cat} de l'ordre de 300 sont obtenus pour les concentrations de 1x10⁻⁶ M (280), 2,5x10⁻⁶M (320), et 1x10⁻⁵ M (310), et jusqu'à 430 TON_{Cat} pour la concentration de 5x10⁻⁶ M (Figure 4A, Tableau 4). La production d'H₂ augmente donc quasi linéairement en fonction de la concentration (Figure 4C). Le profil des courbes montre également que le complexe trinuélaire, quelque soit sa concentration, est bien plus efficace que le mélange de complexes en quantité équivalente. L'augmentation de l'efficacité du système consécutive à l'association du photosensibilisateur et du catalyseur au sein de la même molécule découle d'une augmentation importante de la stabilité globale du système. Il apparaît clairement, en effet, que la fréquence initiale des cycles catalytiques calculée pour les 20 premières minutes (TOF_{Cat}) pour le complexe trinuélaire (entre 100 et 147 TON_{Cat}/h) est très proche de celle du mélange de complexes pour les concentrations les plus élevées de 1x10⁻⁵ et 5x10⁻⁶ M (de l'ordre de 110 TON_{Cat}/h) (Tableau 4). Cependant, et c'est la grande différence, la production d'hydrogène est maintenue beaucoup plus longtemps. En effet, avec le complexe trinuélaire, la production d'hydrogène se poursuit jusqu'à 7 heures pour la concentration la plus faible de 1x10⁻⁶ M alors qu'elle est de moins d'une heure pour le mélange. Pour la concentration la plus élevée de 1x10⁻⁵ M, l'hydrogène est produit pendant plus de 12 heures tandis que pour le mélange elle est limitée à 4-5 heures. De ce fait, plus la concentration est faible et plus le différentiel d'activité trinuélaire/mélange est important. A 1x10⁻⁵ M, le complexe trinuélaire produit deux fois plus d'hydrogène (310 vs 150 TON_{Cat}), et jusqu'à dix fois plus à 1x10⁻⁶ M (280 vs 28 TON_{Cat}). La très faible stabilité aux concentrations les plus diluées (inférieure à une heure) ne permet pas d'avoir une estimation pertinente des TOF_{Cat}. **L'ensemble de ces résultats, obtenus à haute dilution, suggèrent que le processus de transfert électronique est principalement intramoléculaire (voir paragraphe V.).**

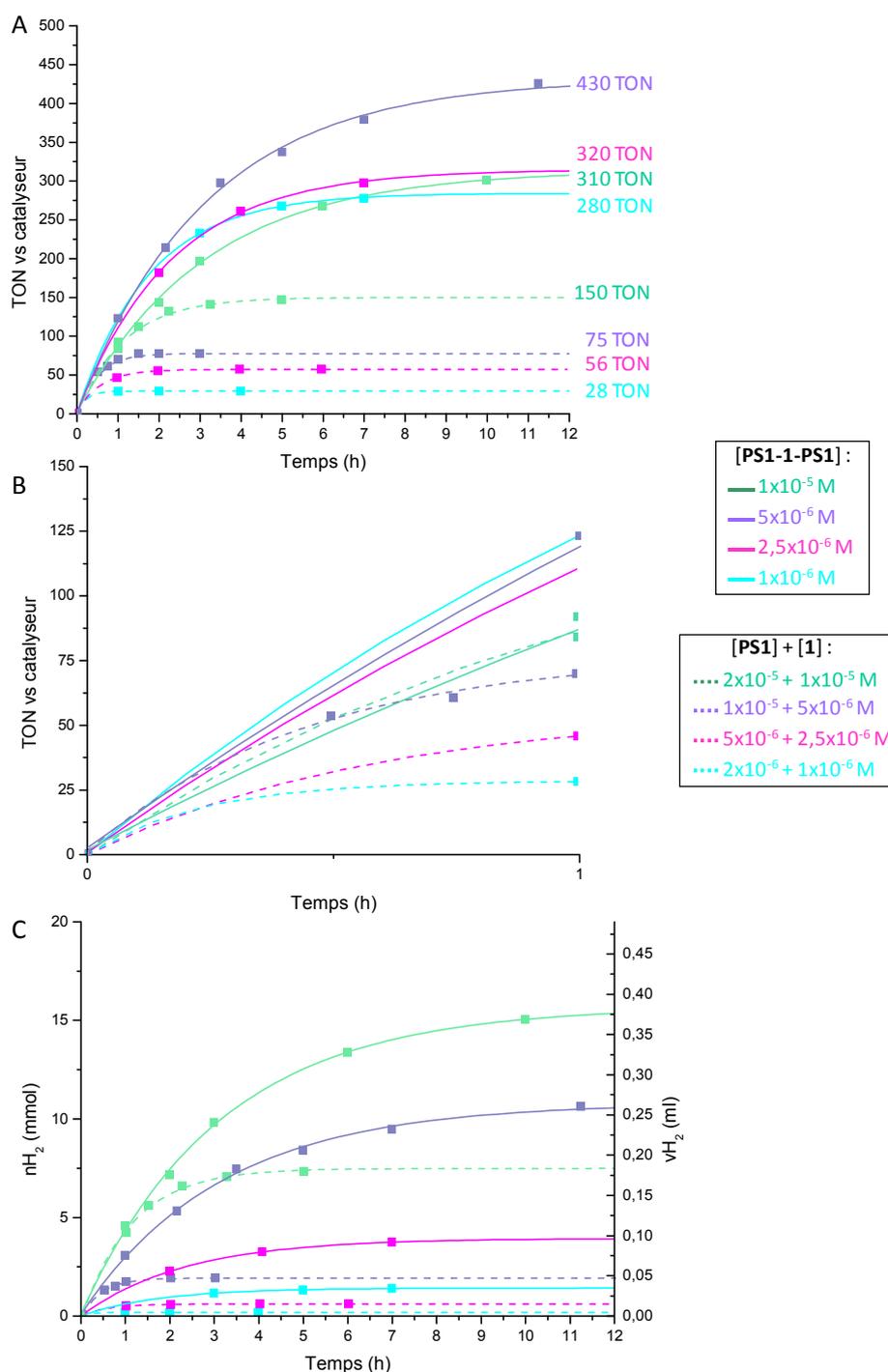


Figure 1: Production photocatalytique d'hydrogène en fonction du temps en terme de TON_{Cat} (A, B) et de nombre de moles/volume (C) de solutions aqueuses contenant H₂A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) à pH 4,0 sous irradiation visible 400 - 700 nm en présence de : **PS1-1-PS1** à différentes concentrations (traits plein) et comparaison avec un mélange de complexes [Ru(bpy)₃]²⁺ (**PS1**)/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ (**1**) (ratio 2/1) (traits pointillés).

Dans le but d'écarter l'hypothèse d'un gain de stabilité induit par l'introduction de deux groupements méthyle sur l'un des ligands bipyridine de [Ru(bpy)₃]²⁺, une expérience de

photocatalyse associant le photosensibilisateur $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dmbpy})]^{2+}$ (**PS6**) (2×10^{-5} M) au catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (1×10^{-5} M) a été réalisée. Dans ces conditions, seulement 84 TON_{Cat} ont été obtenus par rapport à 150 avec **PS1** (Figure 5) confirmant que le gain de stabilité provient bien de l'association des deux composants du système *via* un pont alkyle et non pas de l'effet électrodonneur des deux substituants méthyles sur le ligand bpy du photosensibilisateur. De plus bien que le photosensibilisateur **PS6** soit intrinsèquement moins performant que **PS1**, le lien covalent souligne d'autant le bénéfice apporté par la connexion des deux entités.

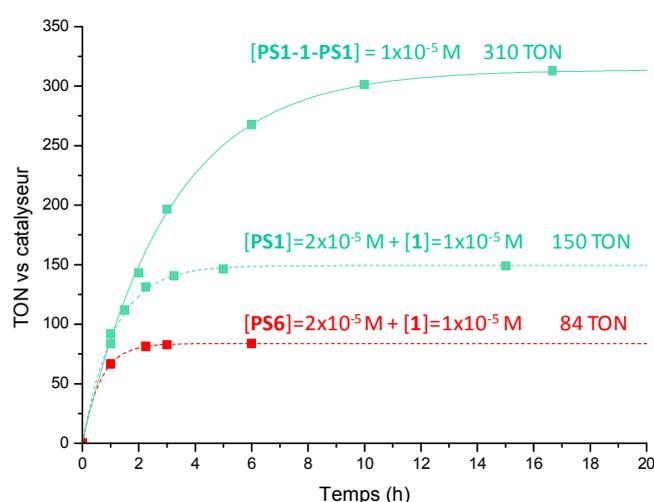


Figure 5 : Production photocatalytique d'hydrogène en fonction du temps en terme de TON_{Cat} de solutions aqueuses contenant H_2A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) à pH 4,0 sous irradiation visible 400 - 700 nm en présence de : **PS1-1-PS1** (1×10^{-5} M) (traits plein) et comparaison avec un mélange des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**)/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**1**) (ratio 2/1) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dmbpy})]^{2+}$ (**PS6**)/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**1**) (ratio 2/1) en concentrations équivalentes (traits pointillés).

Enfin, il est également intéressant de noter que le couplage par liaison covalente du catalyseur et du photosensibilisateur permet une importante économie en photosensibilisateur. En effet, pour reproduire l'activité du photocatalyseur à la concentration de 1×10^{-5} M correspondant à 310 TON_{Cat} avec une concentration équivalente en catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$, il est nécessaire d'utiliser une concentration en $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ de 1×10^{-4} M (au lieu de 2×10^{-5} M pour le système polynucléaire) donc cinq fois plus de photosensibilisateur (Figure 6).

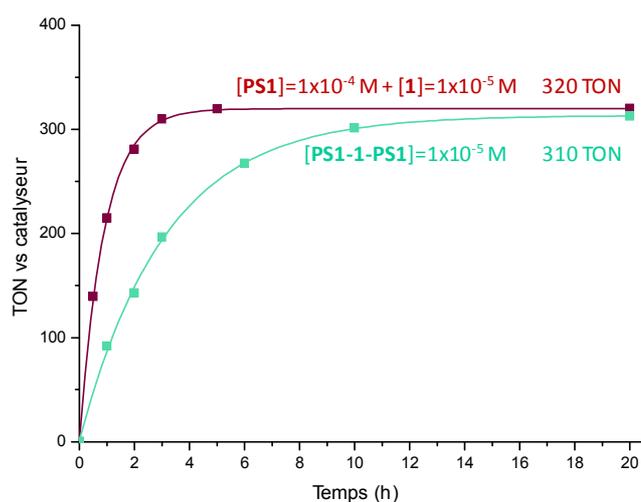


Figure 6 : Production photocatalytique d'hydrogène en fonction du temps en terme de TON_{Cat} de solutions aqueuses contenant H_2A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) à pH 4,0 sous irradiation visible 400 - 700 nm en présence de : **PS1-1-PS1** (1×10^{-5} M) et comparaison avec un mélange de complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**) (1×10^{-4} M) et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**1**) (1×10^{-5} M) (ratio 10/1) (traits pointillés).

IV.2. Cas du complexe **PS1-1**

Des expériences identiques à celles décrites précédemment ont été réalisées avec le complexe binucléaire **PS1-1** (Figure 7) et dans la même gamme de concentration (de 1×10^{-6} M à 1×10^{-5} M). Il apparaît que ce composé est également très actif pour la réduction des protons. L'activité, comme la fréquence initiale des cycles catalytiques, sont strictement identiques quelque soit la concentration en complexe. En effet, le système réalise 235 TON_{Cat} avec une fréquence initiale de 67 $\text{TOF}_{\text{Cat}}/\text{h}$ aux concentrations de 1×10^{-6} , $2,5 \times 10^{-6}$, 5×10^{-6} et 1×10^{-5} M et, comme le montre la figure 7A, les tracés des TON_{Cat} en fonction du temps d'irradiation sont parfaitement superposés pour toutes les concentrations. Par ailleurs, comme dans le cas du complexe trinucéaire **PS1-1-PS1**, la production d'hydrogène est beaucoup plus efficace que pour les mélanges de complexes utilisés en concentrations équivalentes (stœchiométrie 1/1). Le couplage du photosensibilisateur au catalyseur augmente en effet considérablement la stabilité dans le temps puisque la production d'hydrogène ne dépasse pas 4 heures d'irradiation dans le cas des mélanges pour la concentration la plus élevée (**PS1** et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ à 1×10^{-5} M) alors qu'elle se poursuit pendant plus de 12 heures pour le complexe binucléaire, quelque soit sa concentration.

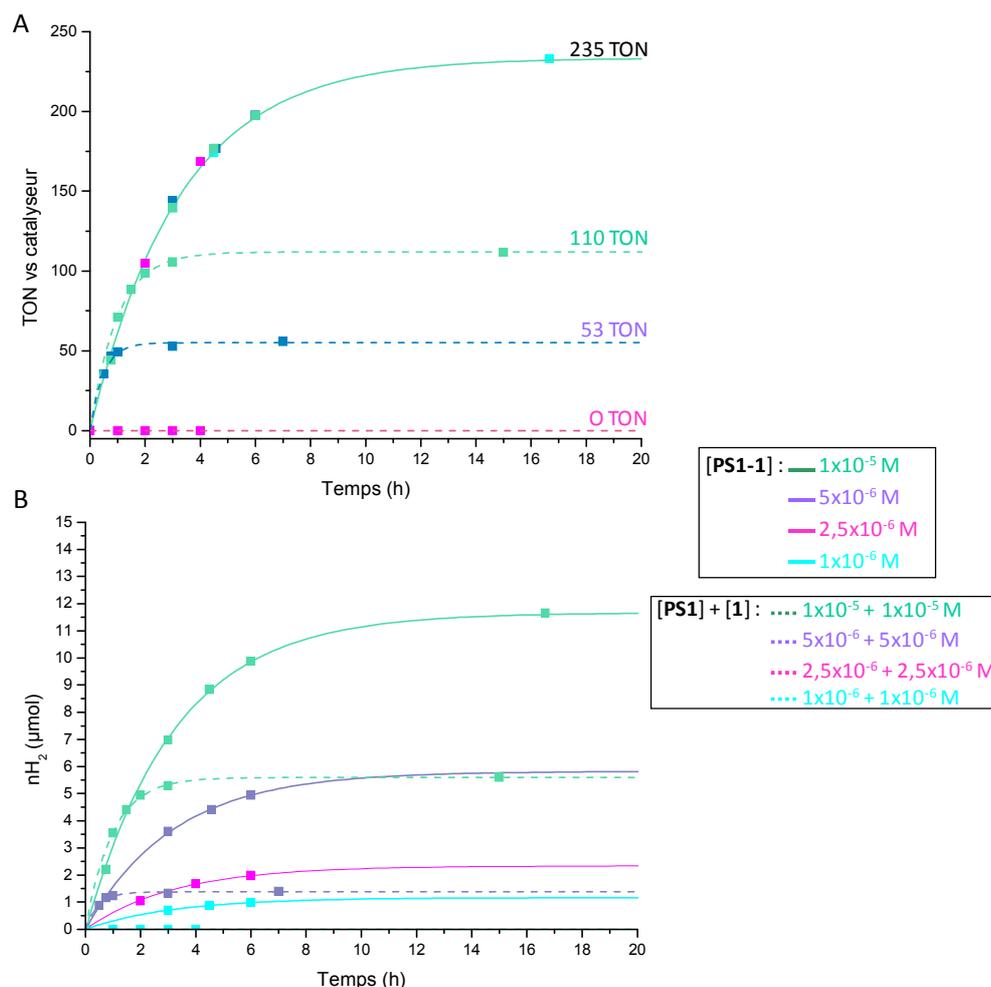


Figure 7 : Production photocatalytique d'hydrogène en fonction du temps en terme de TON_{Cat} (A) et de nombre de moles/volume (C) de solutions aqueuses contenant H_2A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) à pH 4,0 sous irradiation visible 400 - 700 nm en présence de **PS1-1** à différentes concentrations (traits plein) et comparaison avec un mélange de complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS1**)/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**1**) (ratio 1/1) (traits pointillés).

De plus, plus la concentration est faible et plus le différentiel d'activité entre le photocatalyseur et les mélanges est important. Ainsi, à 1×10^{-5} M, le complexe binucléaire produit environ deux fois plus d'hydrogène (235 vs 110 TON_{Cat}), et environ cinq fois plus à 5×10^{-6} M (235 vs 53 TON_{Cat}). Aux plus faibles concentrations de 1×10^{-6} M et $2,5 \times 10^{-6}$ M uniquement des traces non quantifiables d'hydrogène ont été détectées pour les mélanges. Enfin, il faut souligner que, bien que le complexe binucléaire **PS1-1** ne présente qu'une seule unité photosensible au lieu de deux pour le trinucéaire **PS1-1-PS1**, le nombre de cycle catalytique réalisé par **PS1-1** ne chute que d'environ un tiers pour les concentrations 1×10^{-5} M, $2,5 \times 10^{-6}$ M et 1×10^{-6} M (environ 300 TON_{Cat} pour **PS1-1-PS1**) et environ de moitié pour la concentration de 5×10^{-6} M (430 TON_{Cat} pour **PS1-1-PS1**).

IV.3. Cas du complexe **PS1-3'**

Les expériences de photocatalyse avec le complexe binucléaire **PS1-3'** ont été effectuées dans les mêmes conditions à l'exception du pH qui, dans ce cas, a été fixé à 3,6. A ce pH, les concentrations de NaHA et de H₂A sont égales à 0,31 et 0,79 M, respectivement. Comme attendu, l'utilisation en photocatalyse de ce complexe ne permet pas d'atteindre l'efficacité des complexes **PS1-1-PS1** ou **PS1-1**. Des activités bien plus modestes ont été mesurées, que cela soit à 5×10^{-6} M ou à 1×10^{-5} M le photocatalyseur ne réalisant que 76 TON_{Cat} (Figure 8). L'unique différence se trouve dans le profil d'activité, le système est plus rapide à 5×10^{-6} M alors qu'il est plus stable dans le temps à 1×10^{-5} M. Comme attendu, les mélanges de complexes en quantité équivalente se révèlent bien moins actifs que le complexe **PS1-3'**. Les résultats obtenus pour ce dernier complexe confirment les mesures réalisées dans les chapitres précédents, les catalyseurs de rhodium (III) à ligand cyclopentadiényle sont bien moins actifs que leurs homologues possédant deux ligands bipyridines, du moins dans ces conditions d'activation photochimique.

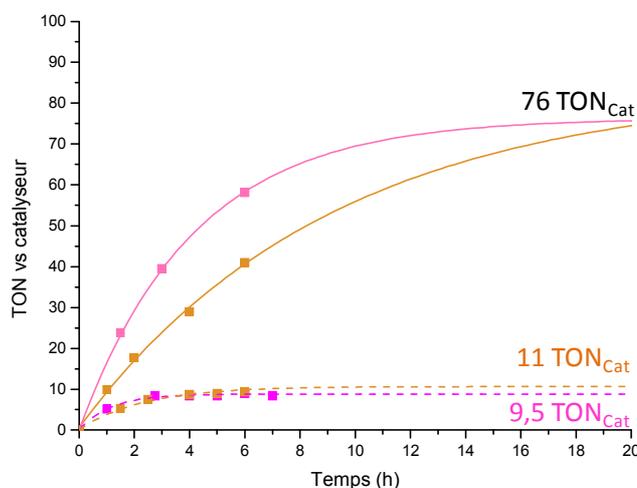


Figure 8 : Production photocatalytique d'hydrogène en terme de TON_{Cat} en fonction du temps de solutions aqueuses contenant H₂A (0,79 M) and NaHA (0,31 M) à pH 3,6 sous irradiation visible 400 - 700 nm en présence de **PS1-3'** à différentes concentration (5×10^{-6} M en rose ; 1×10^{-5} M en orange ; traits pleins) et comparaison avec des mélange équivalents de complexes [Ru(bpy)₃]²⁺ (**PS1**) et [RhCp*(dmbpy)Cl]⁺ (**3'**) (ratio 1/1) (traits pointillés).

IV.4. Comparaison des photocatalyseurs synthétisés avec le complexe trinuécléaire $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$ à ligands pontant conjugués

Le complexe $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$ a été testé à pH 4,0 dans les mêmes conditions de photocatalyse que précédemment. Cependant, aucune production d'hydrogène n'a été observée après plus de huit heures d'irradiation (Figure 9). L'hypothèse la plus probable pour expliquer cette différence d'activité entre ce complexe et les trois complexes polynucléaires développés au cours de ce travail de thèse, est l'utilisation du ligand pontant conjugués dpp entre les sous-unités rhodium et ruthénium qui modifie fortement les propriétés électroniques des deux sous unités. En effet, le ligand pontant permet un couplage entre les centres Rh et Ru, entraînant un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption et d'émission de $[(bpy)_2Ru(dpp)]^{2+}$ par coordination de $RhCl_3$ (Tableau 5). De même, les études électrochimiques révèlent que les potentiels des sous unités sont fortement déplacés vers les potentiels positifs par rapport aux complexes non conjugués : la réduction du rhodium(III) en rhodium(I) du complexe $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$ est rapporté à $-0,695$ V vs Ag/Ag^+ dans CH_3CN au lieu de $E_{pc} = -1,27$ V pour **PS1-1-PS1** ou **PS1-1**, et pour les sous unités ruthénium le système Ru(II)/Ru(III) se situe à $E_{1/2} = +1,275$ V au lieu de $+0,93$ V (Tableau 1). De plus, les processus de réduction centrés sur les ligands des deux sous unités sont très perturbés pour le complexe $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$, le premier système correspondant à la réduction d'un ligand pontant dpp se situant à $-1,085$ V par rapport à $\sim -1,64$ V (Tableau 1) pour **PS1-1-PS1** et **PS1-1**. Ce déplacement des potentiels influe directement sur la force motrice des différentes étapes du mécanisme catalytique et inhibe probablement le piégeage réducteur de l'état excité de la sous-unité ruthénium par l'ascorbate de sodium (voir mécanismes chapitre 3).

Tableau 5 : Propriétés photophysiques dans CH_3CN et dans H_2O des différents photosensibilisateurs (**PS1-PS5**)

Complexe ^{Ref}	Solvant	λ_{abs}	λ_{em}	τ_0
$[(bpy)_2Ru(dpp)]^{2+, [9]}$	CH_3CN	470 nm	691 nm	240 ns
$[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+, [9]}$	CH_3CN	520 nm	776 nm	38 ns
$[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhBr_2]^{5+, [9]}$	H_2O	525 nm	770 nm	-
* $[\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+, [9]}$	CH_3CN		583 nm	329 ns

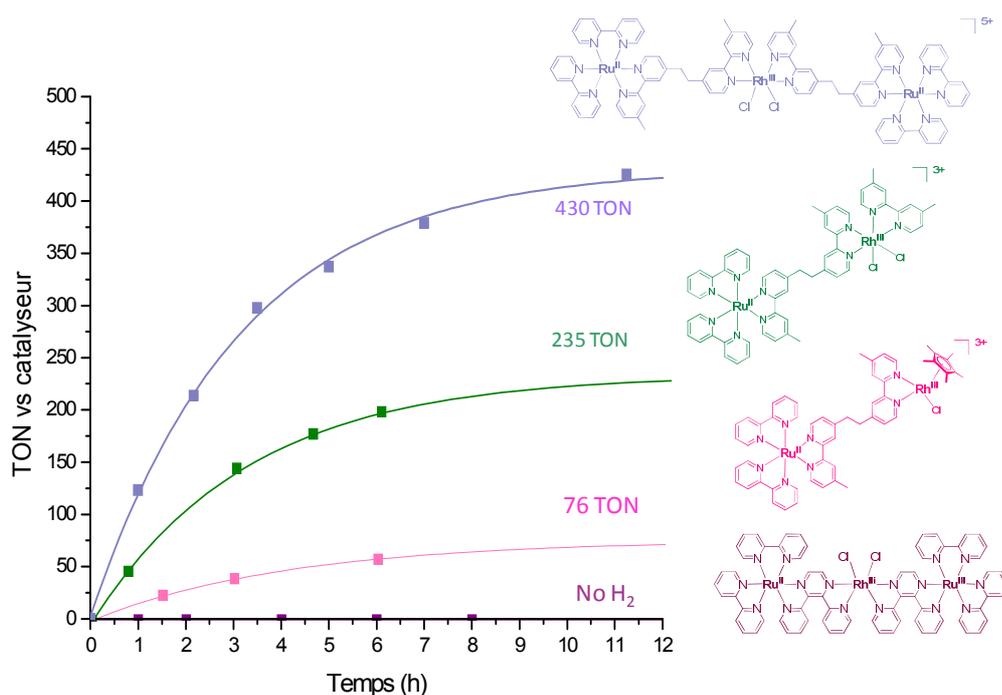


Figure 9 : Production photocatalytique d'hydrogène en termes de TON_{cat} en fonction du temps de solutions aqueuses contenant H_2A (0,55 M) and NaHA (0,55 M) sous irradiation visible 400 - 700 nm en présence de différents photocatalyseurs à 5×10^{-6} M, à pH 4,0 pour **PS1-1-PS1**, **PS1-1** et $\{(bpy)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2]^{5+}$ et, 3,6 pour **PS1-3'**.

IV.5. Modification de la source de photons

Contrairement au dispositif expérimental utilisé dans nos expériences, dans de nombreux exemples de la littérature, les solutions photocatalytiques sont irradiées par des sources monochromatiques de type diodes laser. Ces dispositifs sont très éloignés des conditions d'irradiations naturelles par le soleil, mais permettent de contrôler précisément la longueur d'onde d'irradiation et le flux de photons et ainsi d'accéder plus facilement à des informations relatives au rendement quantique de production d'hydrogène. Cela permet également, en choisissant la longueur d'onde avec soin, de limiter l'absorption de photons par des espèces catalytiques et donc de réduire leur photodécomposition.

L'effet d'une irradiation monochromatique sur les systèmes photocatalytiques avec les complexes polynucléaires les plus performants, **PS1-1-PS1** et **PS1-1**, a été étudié en utilisant une diode laser à $\lambda = 445$ nm (25 mW) qui correspond au domaine d'absorption maximale dans le visible des unités $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Cette diode est placée à 30 cm de la solution à irradier.

Avec le complexe **PS1-1-PS1** le gain de performance sous irradiation diode laser est très impressionnant puisque l'activité pour la production d'hydrogène augmente de près de 50%

sous irradiation monochromatique. En effet, le système réalise 803 TON_{Cat} contre 430 sous irradiation entre 400 et 700 nm (Figure 10A). La fréquence initiale des cycles catalytiques étant identique dans les deux cas, l'augmentation du nombre de cycles catalytiques réalisé par le système est vraisemblablement due à une augmentation de la stabilité du photocatalyseur sous irradiation monochromatique.

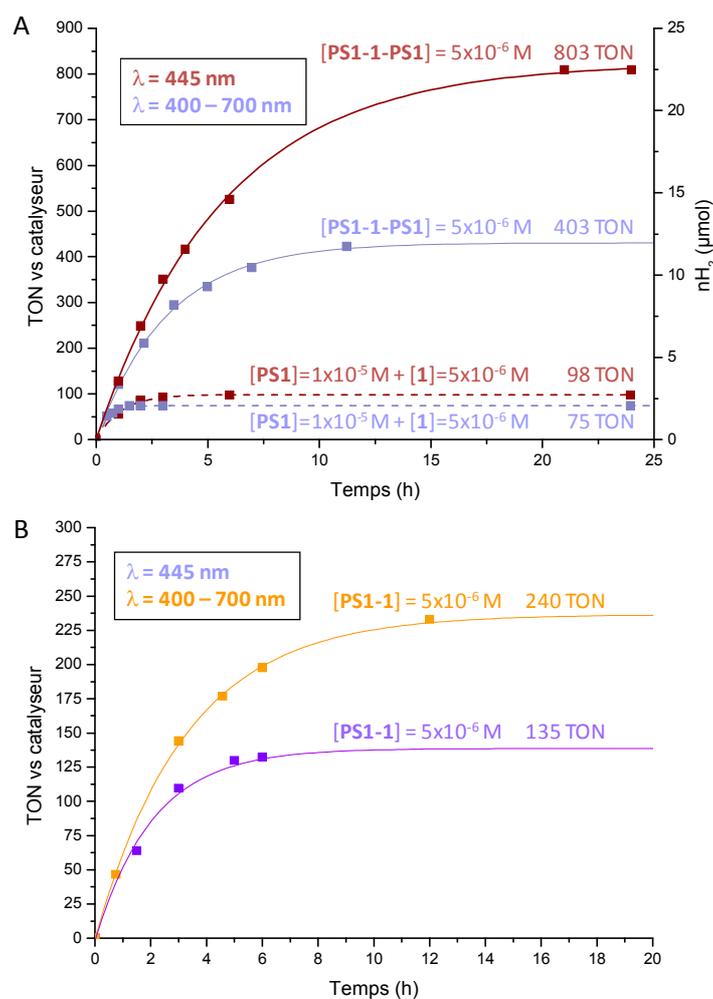


Figure 10 : Production photocatalytique d'hydrogène en terme de TON_{Cat} et de quantité en fonction du temps de solutions aqueuses contenant H₂A (0,55 M) and NaHA (0,55 M) à pH 4,0 sous irradiation visible 400 - 700 nm (en bleu) ou monochromatique λ = 445 nm (en rouge) en présence de (A) **PS1-1-PS1** ou (B) **PS1-1** (5x10⁻⁶ M ; traits plein) ou d'un mélange de complexes en concentrations équivalentes de [Ru(bpy)₃]²⁺ (**PS1**)/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ (**1**) (2/1; traits pointillés).

Dans le cas du mélange **PS1**/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ (2/1) l'activité n'augmente que d'un tiers (98 contre 75 TON_{Cat}, respectivement) mais la fréquence initiale des cycles catalytiques sous irradiation monochromatique est légèrement inférieure confirmant que le gain d'activité est

très probablement imputable, dans ce cas de figure, à une augmentation de la stabilité des espèces mises en jeu.

Des expériences identiques ont été menées avec le complexe binucléaire **PS-1** (Figure 10B). Contrairement aux résultats obtenus avec le complexe trinucéaire **PS1-1-PS1**, l'activité photocatalytique de **PS1-1** chute d'environ 100 TON_{Cat} sous irradiation à 445 nm, passant de 240 à 135 TON, bien que la fréquence initiale des cycles catalytiques soit similaire. Le photocatalyseur binucléaire est manifestement moins stable sous irradiation monochromatique. Ces résultats contradictoires ne permettent pas de conclure de manière concrète sur l'effet de l'irradiation monochromatique sur la performance des différents systèmes photocatalytiques développés au cours de ce travail de thèse. Des expériences complémentaires devront être réalisées afin de comprendre les disparités de comportements observés.

V. Etude du mécanisme de production de H_2 pour les systèmes polynucléaires **PS1-1** et **PS1-1-PS1** *via* des mesures photophysiques

Les potentiels rédox des sous-unités ruthénium et rhodium des complexes polynucléaires **PS1-1-PS1** et **PS1-1** sont très similaires à ceux des complexes monométalliques **PS1** et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (Tableau 1). De ce fait, comme pour les systèmes photocatalytiques où les unités ne sont pas connectées (voir chapitre 3), d'un point de vue thermodynamique, l'état excité triplet $^3\text{MLCT}^*$ du photosensibilisateur peut être aussi bien piégé par un piégeage réducteur par HA^- que par un piégeage oxydant par le catalyseur ; les enthalpies libres de ces réactions estimées d'après les données rédox, sont respectivement de -0,30 eV et -0,28 eV (voir chapitre 3). Les mesures d'absorption transitoire réalisées avec le système **PS1**/ $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$, ont cependant mis en évidence la formation de l'espèce réduite du ruthénium pour la première étape du mécanisme photocatalytique, et donc un piégeage majoritairement réducteur.

Des expériences similaires ont également été réalisées sur les complexes polynucléaires **PS1-1-PS1** et **PS1-1** afin d'évaluer l'impact du lien covalent sur les cinétiques de transfert d'électron lors de la photocatalyse.

V.1. Spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde

Des expériences de photolyse éclair ont été menées sur les systèmes moléculaires **PS1-1-PS1** et **PS1-1**. Les spectres d'absorption transitoire à l'échelle de temps nanoseconde ont ainsi été obtenus en irradiant à l'aide d'un laser pulsé ($\lambda_{\text{excitation}} = 455 \text{ nm}$) une solution aqueuse à pH 4,0 contenant la dyade **PS1-1** ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) ou la triade **PS1-1-PS1** ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) en présence du couple acide ascorbique/ascorbate (0,55 M/0,55 M) (Figure 11). De manière analogue au mélange **PS1/1/NaHA/H₂A**, les spectres d'absorption transitoire de solutions de **PS1-1-PS1** et **PS1-1**, 50 ns après l'excitation, présentent une bande d'absorption positive à 370 nm et une bande d'absorption négative à 470 nm, attribuées respectivement au spectre d'absorption du radical anion localisé sur un ligand bipyridine de l'état excité **PS1*** et à la dépopulation de l'état fondamental du **PS1** (Figures 11A et 11C). Entre 50 et 500 ns, les bandes d'absorption de **PS1-1-PS1** et **PS1-1** à 370 et 470 nm ont une double évolution : tout d'abord elles atteignent respectivement un maximum à 370 nm et un minimum à 470 nm au bout de 100 ns, puis elles décroissent entre 100 et 500 ns en suivant une cinétique du pseudo premier ordre de $9,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ pour **PS1-1-PS1**, de $8,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ pour **PS1-1** à 370 nm et de $1,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour **PS1-1-PS1**, de $1,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour **PS1-1** à 470 nm (Tableau 6). Cette différence de cinétique entre les deux bandes d'absorption est due à une contribution non négligeable des états oxydés de l'ascorbate (tel que A^{\bullet}) absorbant à 360 nm, qui se forme lors du piégeage réductif de **PS1*** par HA^- et qui ont des durées de vie beaucoup plus longues que celle de **PS1***. Par conséquent, la cinétique de disparition de **PS1*** ne peut être déterminée qu'en suivant l'évolution de la bande à 470 nm et le suivi nous indique clairement que le retour de **PS1*** à son état fondamental dans les systèmes **PS1-1-PS1/NaHA/H₂A** et **PS1-1/NaHA/H₂A** est plus rapide ($k = 1,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $1,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ respectivement) que dans le mélange **PS1/1/NaHA/H₂A** ($k = 8,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, cinétique suivie à 450 nm ; Tableau 6). Si les cinétiques de disparition de **PS1*** dans la dyade et la triade avaient été identiques à celle du mélange, cela aurait signifié que la première étape du cycle photocatalytique dans **PS1-1-PS1** et **PS1-1** aurait été uniquement un transfert d'électron de HA^- vers **PS1*** (piégeage réductif), comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent sur le mélange **PS1/1/NaHA/H₂A**. Etant données que ces cinétiques ne sont pas identiques, nous pouvons alors émettre l'hypothèse que la première étape du cycle dans la triade et la dyade peut être à la fois un piégeage réductif et un piégeage oxydatif du **PS1***.

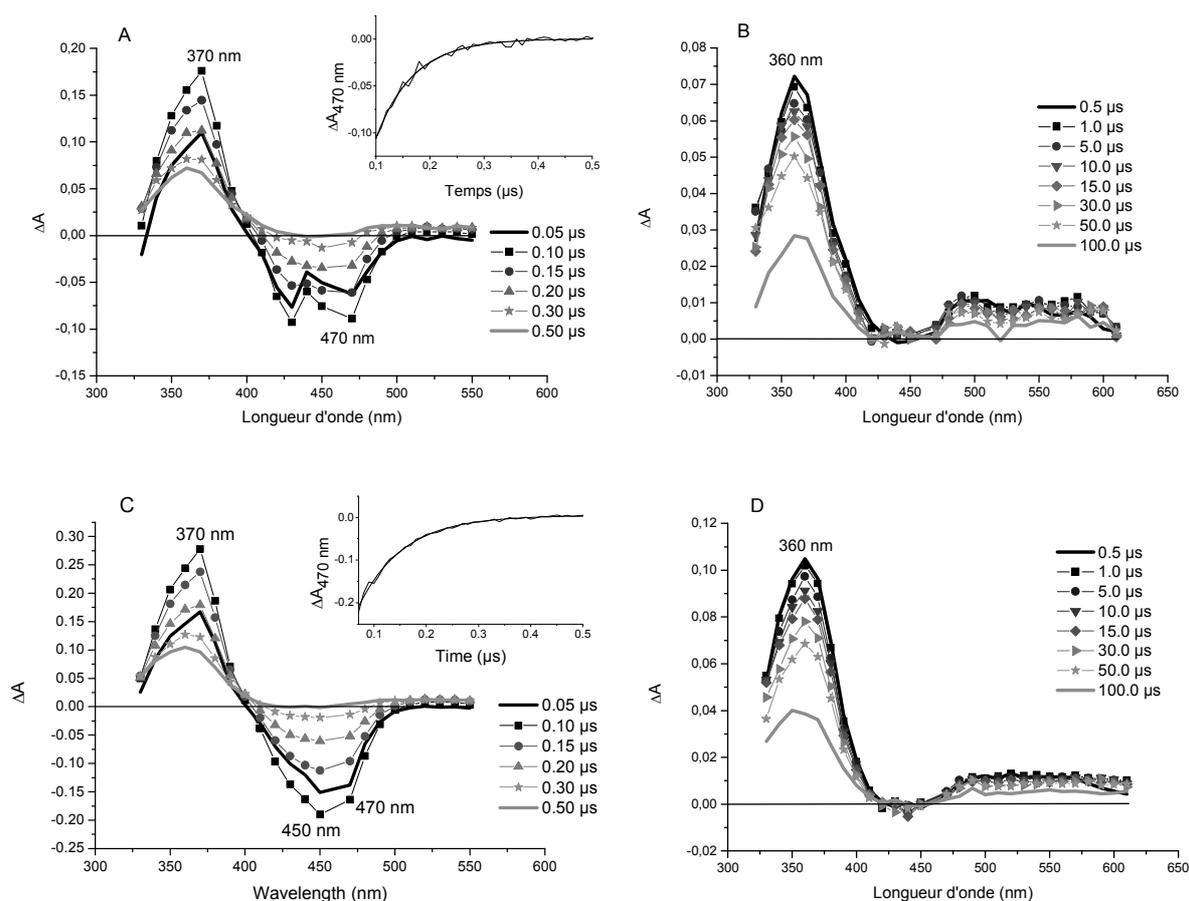


Figure 11 : Spectres d'absorption transitoire UV-visible après une excitation laser pulsée à 455 nm d'une solution aqueuse désoxygénée à pH 4,0 contenant le photocatalyseur **PS1-1-PS1** (5×10^{-5} M) (A et B) ou **PS1-1** (1×10^{-4} M) (C et D), H_2A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) (trajet optique, $l = 1$ cm) dans les intervalles de temps 50 ns-500 ns (A et C) et 500 ns-100 μs (B et D).

Par ailleurs, contrairement au mélange **PS1/1/NaHA/H₂A**, aucune bande à 510 nm attribuable à la formation de l'état réduit **PS1⁻** n'a été détectée sur les spectres d'absorption transitoire entre 50 et 500 ns pour les complexes polynucléaires. Cela peut signifier que (i) soit la première étape du cycle photocatalytique est uniquement un piégeage oxydatif de **PS1*** par **1** et donc aucune espèce réduite **PS1⁻** ne s'est formée au cours de la photocatalyse (nous verrons ci-dessous que cette hypothèse n'est pas exacte à partir des mesures de temps de vie de **PS1*** au sein de la dyade et de la triade), (ii) soit **PS1⁻**, qui s'est formé suite au piégeage réductif de **PS1*** par HA^- , est revenu à l'état fondamental **PS1** *via* un transfert d'électron intramoléculaire extrêmement rapide (subnanoseconde) vers le catalyseur **1**, ce qui expliquerait l'absence de bande d'absorption à 510 nm à l'échelle de temps de la nanoseconde. Dans les deux cas, l'absence de bande d'absorption à 510 nm renforce l'idée que les cinétiques de transfert d'électrons intramoléculaires au sein de la dyade et la triade sont bien plus élevées que celle opérant dans le mélange du fait du lien covalent entre le photosensibilisateur **PS1** et le catalyseur **1**.

Entre 500 ns et 100 μ s, les spectres d'absorption transitoire de la triade et de la dyade présentent deux bandes positives : une bande large et peu intense entre 475 et 600 nm, dont l'attribution pourrait être attribuée au **PS1**⁻ et au Rh^I, et une bande à 360 nm assignée à la disparition des états oxydés de l'ascorbate en solution. La décroissance de la bande à 360 nm suit une cinétique du pseudo premier ordre de $1,9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ avec **PS1-1-PS1** et de $2,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ avec **PS1-1** (Tableau 6). Dans le mélange **PS1/1/NaHA/H₂A**, la bande à 360 nm décroît en suivant une cinétique bi-exponentielle de $3,6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour le retour de **PS1**⁻ à l'état fondamental et de $1,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ pour la disparition des états oxydés de l'ascorbate. A noter que la cinétique de disparition des états oxydés de l'ascorbate est du même ordre de grandeur pour les complexes polynucléaires et les mélanges équivalents.

Tableau 6 : Constantes cinétiques (k) mesurées par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde des systèmes moléculaires **PS1/1/NaHA/H₂A**,^a **PS1-1/NaHA/H₂A**^b et **PS1-1-PS1/NaHA/H₂A**^c étudiés dans l'eau à pH 4 (NaHA/H₂A, 0,55 M/0,55 M) dans une cellule de 1 cm de parcours optique.

		k (s ⁻¹)		
Gamme de temps	Bandes d'absorption ^e	PS1	PS1-1	PS1-1-PS1
50 ns – 500 ns	370 nm (+)	$7,9 \times 10^6$	$8,8 \times 10^6$	$9,6 \times 10^6$
	470 nm (-)	$8,6 \times 10^{6d}$	$1,2 \times 10^7$	$1,4 \times 10^7$
	510 nm (+)	$8,5 \times 10^6$	-	-
500 ns – 100 μ s	360 nm (+)	$1,5 \times 10^4$ – $3,6 \times 10^5$	$2,2 \times 10^4$	$1,9 \times 10^4$
	510 nm (+)	$3,4 \times 10^5$	-	-

^a**PS1** à 1×10^{-4} M et **1** à 2×10^{-4} M. ^b**PS1-1** à 1×10^{-4} M. ^c**PS1-1-PS1** à 5×10^{-5} M. ^dCinétique obtenue à 450 nm. ^eBande positive notée (+) et bande négative notée (-).

V.2. Spectroscopie d'émission et mesure de temps de vie d'état excité

Les spectres d'émission des systèmes **PS1-1-PS1**, **PS1-1** et de **PS1**, ainsi que la mesure des temps de vie de l'état excité de **PS1** (noté τ) dans ces systèmes moléculaires ont été réalisés dans l'eau en l'absence du couple NaHA/H₂A à température ambiante. Les données recueillies sont rassemblées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Propriétés de luminescence des systèmes moléculaires **PS1**, **PS1-1-PS1**, **PS1-1** et **PS1 + 1** dans l'eau en l'absence du couple NaHA/H₂A et à température ambiante (parcours optique = 1 cm).

Système moléculaire	λ_{abs} (nm) (D.O.)	λ_{em} (nm)	I_{em}	τ (ns)	Piégeage de I_{em} (%)	Piégeage de τ (%)	k_{ET} (s ⁻¹)
PS1	452 (0,168)	610	45123	592			
PS1-1	455 (0,184)	616	31627	453	36,0	23,5	$5,18 \times 10^5$
PS1-1-PS1	456 (0,167)	616	33565	462	25,2	21,9	$4,75 \times 10^5$
PS1 + 1	452 (0,146)	610	nd	nd	nd	nd	$3,20 \times 10^{3,a}$

^aValeur calculée à partir de la constante de piégeage de **PS1*** par **1** ($k_q = 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), où $[\text{PS1}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ et $[\text{1}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$. nd : non déterminé.

Il est connu que lorsque **PS1** en solution aqueuse est excité à 450 nm, ce dernier atteint alors un état excité singulet ¹MLCT* qui, par un croisement inter-système extrêmement rapide (sub-picoseconde), se désactive en peuplant l'état excité triplet ³MLCT* (**PS1***) qui émet à 610 nm et présente un temps de vie de 592 ns dans l'eau (Tableau 7). Les propriétés photophysiques de **PS1**, lorsqu'il est connecté de façon covalente au catalyseur **1** au sein de la triade et de la dyade sont légèrement modifiées. En effet, les bandes d'absorption et d'émission du photosensibilisateur dans **PS1-1-PS1** et **PS1-1** subissent un déplacement bathochrome de 3 à 5 nm dû à l'effet σ -donneur des substituants éthyle présents sur un des ligands bipyridine de **PS1**. De plus, dans les systèmes **PS1-1-PS1** et **PS1-1**, l'intensité de la luminescence de **PS1*** (I_{em}) est relativement plus faible et la durée de vie de l'état excité **PS1*** (τ) plus courte que celle de **PS1** seul (Tableau 7). La modification des propriétés de luminescence de **PS1** dans la triade et la dyade (en l'absence du couple NaHA/H₂A) est principalement due au piégeage de l'état excité **PS1*** par un transfert d'électron vers le catalyseur **1**, autrement dit par un piégeage oxydatif. Un piégeage par transfert d'énergie de **PS1*** vers **1** est ici écarté car il est thermodynamiquement très défavorisé du fait que le niveau d'énergie de l'état excité de **1** (~4,0 eV) soit nettement supérieur à celui de **PS1*** (2,01 eV). Par ailleurs, les taux de piégeage de I_{em} ont été déterminés respectivement à 36% pour **PS1-1** et 25,2% pour **PS1-1-PS1**, et les taux de piégeage de τ ont également été calculés à 23.5% pour **PS1-1** et 21,9% pour **PS1-1-PS1**. **Ces taux de piégeage s'avèrent en définitive relativement faibles, indiquant clairement que le piégeage oxydatif de l'état excité PS1* mais est peu efficace dans la triade et la dyade.**

Sur la base des mesures de temps de vie de l'état excité **PS1*** dans l'eau de la dyade et de la triade, les cinétiques de transfert d'électrons intramoléculaire entre **PS1*** et **1** (k_{ET}), au sein de

ces édifices moléculaires, ont été calculées en utilisant l'équation suivante (en considérant que le transfert d'énergie entre **PS1*** et **1** ne se produit pas lors du piégeage):

$$k_{ET} = k_{obs} - k_0 = 1/\tau_{obs} - 1/\tau_0 \quad (22)$$

où k_{ET} est la constante de vitesse du transfert d'électron intramoléculaire dans la dyade ou la triade, τ_{obs} est la durée de vie l'état excité **PS1*** observée dans la dyade et la triade et τ_0 est la durée de vie l'état excité **PS1*** seul en solution (sans catalyseur).

Les constantes de vitesse du transfert d'électron intramoléculaire ont ainsi été déterminées respectivement à $5,18 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour **PS1-1** et $4,75 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour **PS1-1-PS1** (Tableau 7). En comparaison avec la vitesse de transfert d'électron intermoléculaire dans le mélange équimolaire ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$) de **PS1** et de **1**, estimée à $3,2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (Tableau 7), les cinétiques de transferts électroniques dans la dyade et la triade sont respectivement 162 et 148 fois plus rapides. Le lien covalent entre le photosensibilisateur et le catalyseur facilite donc le transfert d'électron entre ces derniers. Toutefois, comparées à la cinétique de disparition de **PS1*** mesurée précédemment par absorption transitoire dans la dyade ($k = 1,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) et la triade ($k = 1,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) en présence du couple NaHA/H₂A, les cinétiques du piégeage oxydatif dans **PS1-1-PS1** et **PS1-1** sont plus lentes d'un facteur 23 pour la dyade et 29 pour la triade. **Ceci indique très clairement que le piégeage de PS1* dans les systèmes PS1-1-PS1/NaHA/H₂A et PS1-1/NaHA/H₂A est principalement un mécanisme réductif avec une faible proportion de mécanisme oxydatif.** Par conséquent, l'hypothèse qui consistait à dire que l'espèce réduite **PS1⁻**, formée lors du piégeage réductif, transfère un électron extrêmement rapidement au sein même de la dyade et de la triade vers le catalyseur **1**, qui une fois réduit réagit avec les protons présents en solution pour produire H₂, est vérifiée.

Ces premières conclusions sur le mécanisme de production photo-induite de H₂ au sein des systèmes moléculaires **PS1-1-PS1/NaHA/H₂A** et **PS1-1/NaHA/H₂A** permettent d'apporter un élément de réponse sur leur plus grande stabilité au cours de la photocatalyse, comparée à celle du système non-connecté **PS1/1/NaHA/H₂A**. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 3, le photosensibilisateur **PS1** peut se décomposer dans l'eau au cours de la photocatalyse en perdant un ligand bipyridine à l'état réduit [Ru(bpy)₂(bpy⁻)]⁻ par protonation d'un ligand bipyridine en milieu aqueux et acide. Du fait du lien covalent entre le photosensibilisateur et le catalyseur au sein de la dyade et de la triade, les transferts électroniques entre **PS1** et **1** sont alors plus rapides et concurrencent efficacement les processus de décomposition de **PS1**, stabilisant de ce fait l'édifice moléculaire lors de

l'irradiation. La stratégie, qui consiste à relier le photosensibilisateur et le catalyseur par un lien non conjugué, semble être payante et tout-à-fait appropriée pour obtenir des systèmes moléculaires photocatalytiques efficaces et stables pour la production de H₂ dans l'eau.

VI. Conclusion

Ce chapitre décrit la synthèse, la caractérisation et les performances photocatalytiques pour la réduction des protons dans l'eau de trois nouveaux complexes polynucléaires couplant une unité catalytique de rhodium(III) de manière covalente *via* un pont alkyle à une ou deux unités photosensibles de ruthénium. Ces architectures moléculaires de type dyades et triades montrent une stabilité et des activités catalytiques bien supérieures à celles d'un simple mélange des deux constituants, photosensibilisateur et catalyseur, en concentrations équivalentes. Ainsi, sous irradiation dans le domaine du visible (400 - 700 nm) à pH 4,0, la triade associant une unité [Rh^{III}(dmbpy)₂Cl₂]⁺ à deux unités [Ru(bpy)₃]²⁺ peut réaliser 430 TON_{Cat} et la dyade ne comprenant qu'une seule unité [Ru(bpy)₃]²⁺, 230 TON_{Cat}. L'utilisation d'une diode laser à $\lambda = 445$ nm comme source lumineuse permet de stabiliser encore davantage le système dans le cas de la triade qui réalise ainsi 800 cycles catalytiques. **Ces valeurs très élevées de TON_{Cat} font de ces systèmes polynucléaires les premiers photocatalyseurs très efficaces pour la production d'H₂ dans un milieu purement aqueux ; les autres exemples de la littérature couplant un photosensibilisateur à un catalyseur au sein de la même molécule par liaison covalente ne dépassant pas 5 TON_{Cat} (voir chapitre I).**

Par ailleurs, les expériences d'absorption transitoire ont mis en évidence que le transfert d'électron du photosensibilisateur de ruthénium vers la sous-unité catalytique de rhodium est plus rapide pour la dyade et la triade par rapport au mélange des deux constituants. Ceci pourrait limiter la décomposition du photosensibilisateur, et donc être à l'origine de la stabilisation significative du système photocatalytique dans le cas des systèmes couplés.

Bien que ces systèmes moléculaires photocatalytiques soient très performants, ils impliquent des complexes à base de métaux nobles. Afin de s'orienter vers des systèmes sans métaux nobles, dans le chapitre suivant seront présentés les résultats obtenus pour des systèmes photocatalytiques comportant des catalyseurs de cobalt en remplacement des complexes de rhodium.

Références bibliographiques

- [1] W. M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian, X. A. N. Ma, H. Zhou, N. J. DeYonker, T. C. Pham, J. C. Bollinger, D. L. Baker, B. Yan, C. E. Webster and X. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 5941-5944.
- [2] a) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 7238-7266; b) M. Schulz, M. Karnahl, M. Schwalbe and J. G. Vos, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1682-1705; c) P. Du and R. Eisenberg, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6012-6021.
- [3] H. Ozawa, Y. Yokoyama, M.-a. Haga and K. Sakai, *Dalton Trans.* **2007**, 1197-1206.
- [4] J. D. Knoll, S. M. Arachchige and K. J. Brewer, *ChemSuschem* **2011**, *4*, 252-261.
- [5] T. A. White, S. L. H. Higgins, S. M. Arachchige and K. J. Brewer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 12209-12213.
- [6] K. Rangan, S. M. Arachchige, J. R. Brown and K. J. Brewer, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 410-419.
- [7] S. M. Molnar, G. E. Jensen, L. M. Vogler, S. W. Jones, L. Laverman, J. S. Bridgewater, M. M. Richter and K. J. Brewer, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *80*, 315-322.
- [8] a) K. Gorgy, M. N. Collomb, J. C. Lepretre, A. Deronzier, C. Duboc-Toia, S. Menage and M. Fontecave, *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 686-691; b) S. Ferrere and C. M. Elliott, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5818-5824.
- [9] T. A. White, K. Rangan and K. J. Brewer, *J. Photochem. Photobiol., A* **2010**, *209*, 203-209.

Chapitre 5

Système photocatalytique de réduction des protons en milieu aqueux, associant un photosensibilisateur de ruthénium à un catalyseur tétraaza-macrocyclique de cobalt

I. Introduction

Nous avons montré dans les chapitres précédents qu'il est possible d'obtenir des systèmes moléculaires photocatalytiques pour la production d'hydrogène qui soient efficaces dans l'eau. Ceux-ci sont basés sur l'association de complexes polypyridiniques de ruthénium (le photosensibilisateur **PS1**, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$) et de rhodium (le catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$), en présence du donneur d'électron sacrificiel ascorbate (HA^-) (Schéma 1). Bien que ces systèmes moléculaires soient très performants dans l'eau, ils impliquent des complexes à base de métaux nobles. Afin de s'orienter vers des systèmes transférables à l'échelle industrielle, il serait avisé de les remplacer par des complexes à base de métaux non nobles et plus abondants sur la croûte terrestre. A ce jour, il y a peu d'exemples dans la littérature^[1] de systèmes moléculaires photocatalytiques opérant dans l'eau pour la réduction des protons et utilisant des catalyseurs à base de métaux non-nobles tels que le fer,^[2] le nickel^[3] ou le cobalt^[4] (voir chapitre 1).

Les complexes de cobalt constituent l'une des premières familles de catalyseur ayant montré une activité catalytique pour la production de H_2 dans l'eau.^[4a] Sutin et coll.^[4b] ont publié en 1981 un système photocatalytique qui présentait une activité modeste et qui était constitué du complexe trisbipyridine de cobalt comme catalyseur ($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, Schéma 1), associé au photosensibilisateur de ruthénium **PS1** et au donneur d'électron sacrificiel HA^- . Suite à ces travaux, de nombreux systèmes photocatalytiques plus performants utilisant des cobaloximes ou des analogues comme catalyseur couplés à divers photosensibilisateurs organiques ou organométalliques, ont été décrits mais ces derniers se sont avérés efficaces uniquement en milieu organique ou hydro-organique^[5]. En 2011, Alberto et coll.^[6] ont étudié les propriétés catalytiques de toute une famille de cobaloximes et ont démontré que ces composés sont des catalyseurs peu efficaces dans l'eau avec seulement 17 TON_{Cat} au maximum lorsqu'ils sont associés à un photosensibilisateur de rhénium et au donneur sacrificiel TEOA. Plus récemment, ces auteurs ont également montré qu'il est possible d'améliorer les performances dans l'eau de l'une de ces cobaloximes ($[\text{CoBr}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$, Schéma 1) avec l'obtention de plus de 100 TON_{Cat} , en remplaçant TEOA par HA^- .^[7] En 2012, Reisner et coll.^[4e] ont publié un système photocatalytique analogue à celui d'Alberto utilisant une cobaloxime portant un ligand axial pyridine-phosphonate facilitant sa solubilité dans l'eau, un photosensibilisateur organique hydrosoluble (l'éosine Y) et le TEOA. Ce système moléculaire sans métal noble présente une activité catalytique plutôt modeste dans l'eau de 73 TON_{Cat} et se révèle être peu sensible à la présence d'oxygène du fait du caractère singulet de l'état

excité du photosensibilisateur. Cette même année, Zhao et coll.^[8] ont décrit le meilleur système photocatalytique dans l'eau de la littérature en terme de TON_{Cat} associant un catalyseur de cobalt à ligand pentadentate azoté ($[\text{Co}(\text{BPA-Bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, Schéma 1), le photosensibilisateur **PS1** et l'ascorbate H_2A . Sous irradiation monochromatique à 450 nm, le complexe de cobalt en présence de **PS1** (5×10^{-4} M) et H_2A (0,1 M) dans un tampon acétate (1 M) à pH 4, réalise 450 TON_{Cat} pour une concentration en catalyseur de 5×10^{-5} M. Les TON_{Cat} augmentent fortement lorsque la concentration en catalyseur diminue à 5×10^{-7} M pour atteindre 4400 en association avec **PS1** à la concentration de 5×10^{-4} M. Ce système est cependant limité par sa faible stabilité, qui n'excède pas deux heures quelque soit la concentration en catalyseur utilisée.

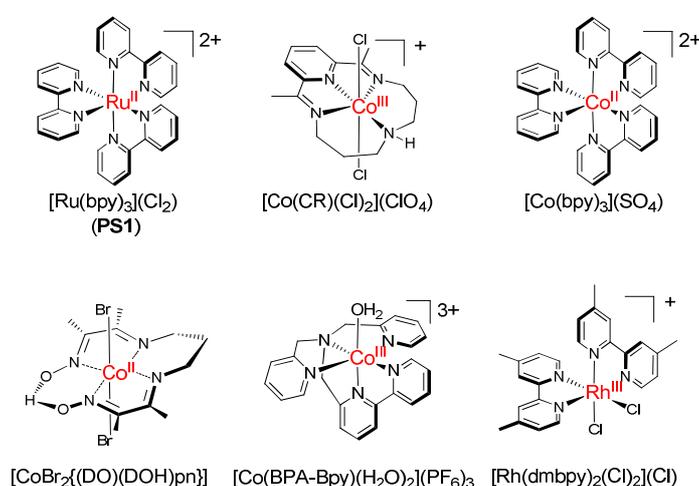


Schéma 1 : Structures du photosensibilisateur **PS1** et des catalyseurs de cobalt étudiés.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons testé les performances photocatalytiques pour la réduction des protons d'un complexe macrocyclique tétradentate de cobalt ($[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$, $\text{CR} = 2,12\text{-diméthyl-3,7,11,17-tétraazabicyclo}(11.3.1)\text{heptadéca-1}(17),2,11,13,15\text{-pentaène}$, Schéma 1). Notre choix s'est porté sur ce complexe suite aux travaux de Tinnemans et coll.^[9] dans les années 80, qui mis en évidence que ce composé présentait des activités catalytiques tout à fait intéressantes vis-à-vis de la réduction photo-induite du CO_2 , en produisant à la fois du CO et du H_2 en présence de **PS1** et HA^- en solution aqueuse à pH 4,0. Par ailleurs, les groupes de Lau^[10] et Peters^[11] ont très récemment montré que ce complexe est un électrocatalyseur de la réduction des protons dans l'eau pure. Lau et coll.^[10] ont également utilisé ce catalyseur (1,44 mM) dans un système photocatalytique pour la production photo-induite de H_2 en milieu hydro-organique ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, 3/2) associé au photosensibilisateur $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ (0,32

mM) et à TEOA (0,2 M) en présence d'AcOH (0,2 M). Des valeurs de TON_{Cat} de 180 ont pu être obtenues dans ces conditions expérimentales.

Dans ce chapitre, nous étudierons les performances photocatalytiques du système $\text{PS1}/[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ pour la production de H_2 en milieu purement aqueux. Celles-ci seront comparées à celles des systèmes utilisant la cobaloxime $[\text{CoBr}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$ ou le complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ comme catalyseur. La stabilité des formes réduites Co^{II} et Co^{I} du complexe $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ sera également évaluée par électrochimie en milieu organique. Enfin, une étude photophysique préliminaire sera menée afin de proposer un mécanisme pour la production photocatalytique de H_2 avec le système $\text{PS1}/[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$.

II. Synthèse et caractérisation du complexe $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$

II.1. Synthèse

Le complexe de cobalt(III) a été synthétisé suivant le protocole décrit dans la littérature par Busch et coll.,^[12] ainsi que celui décrit par Lau et coll.^[10] Le ligand macrocyclique tétradentate et le complexe de cobalt associé ont ainsi été obtenus en une seule étape en utilisant une voie de synthèse de type « one-pot » par effet « template » de l'ion Co^{II} (voir partie expérimentale).

II.2. Propriétés électrochimiques de $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ et caractérisation des formes réduites Co^{II} et Co^{I}

Bien que le complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ ait fait l'objet d'études électrochimiques en milieu organique^[10] et aqueux,^[10-11] les espèces réduites Co^{II} et Co^{I} n'ont jamais été générées par électrolyses et aucune donnée spectroscopique n'est connue, notamment pour le Co^{I} . Dans ce but, nous avons réétudié ce complexe dans CH_3CN .

II.2.a Etude électrochimique dans CH_3CN

Les voltamogrammes cycliques et les voltamogrammes sur électrode tournante réalisés dans CH_3CN sont représentés sur la Figure 1. Comme observé par Lau et coll.,^[10] dans le domaine cathodique, deux processus de réduction réversibles sont observables à $E_{1/2} = -0,42 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ ($-0,12 \text{ V vs SCE}$) ($\Delta E_p = 90 \text{ mV}$) et $-0,86 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ ($-0,56 \text{ V vs SCE}$) ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$), correspondant respectivement aux couples rédox $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+ / [\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ et $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{CN})_x]^+ / [\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})]^+$. Une dernière vague

cathodique (non représentée sur la Figure 1) est présente à $E_{1/2} = -1,80 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ ($-1,50 \text{ V vs SCE}$) ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$) et correspond à la réduction du ligand CR.

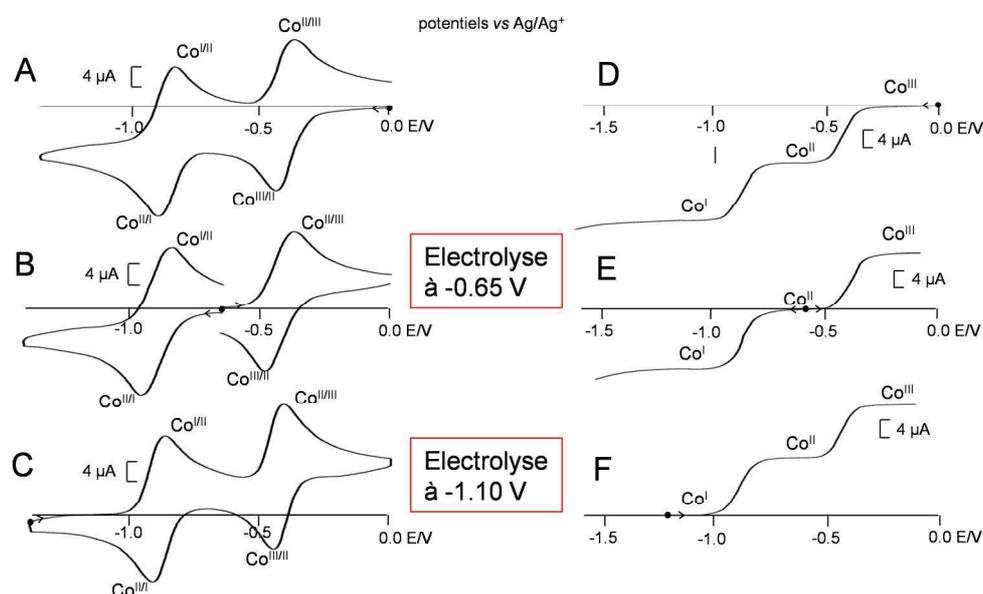


Figure 1 : Voltammogrammes cycliques dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ avec une électrode de carbone vitreux ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$), d'une solution de $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ à 1 mM (A), après une réduction exhaustive à $-0,65 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ (formation de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$) (B), après une réduction exhaustive à $-1,10 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ (formation de $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})]^+$) (C). Voltammogrammes cycliques sur électrode tournante de carbone vitreux dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$ ($\omega = 600 \text{ tr min}^{-1}$; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), d'une solution de $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ à 1 mM (D), après une réduction exhaustive à $-0,65 \text{ V}$ (E), après une réduction exhaustive à $-1,10 \text{ V}$ (F).

L'étude de voltampérométrie par électrode tournante confirme bien l'échange d'un électron pour les deux processus de réduction centrés sur le cobalt ($\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$) (Figure 1D).

Afin d'évaluer la stabilité des espèces réduites Co^{II} et Co^{I} , deux électrolyses successives ont été effectuées sur chacun des systèmes de réduction du centre métallique à $E_{1/2} = -0,65 \text{ V}$ et $-1,10 \text{ V vs Ag/Ag}^+$. Chaque électrolyse consomme un électron par molécule de complexe initial et conduit à la formation quasi-quantitative d'une solution de Co^{II} puis de Co^{I} , mettant en évidence la stabilité de ces espèces en solution. En effet, Les voltampérométries cycliques et sur électrode tournante sont similaires à celle de la solution initiale (Figure 1). Par ailleurs, après la première réduction du complexe, un nouveau système rédox mal défini (non représenté sur la Figure 1) apparaît dans la région anodique vers $+1,1 \text{ V vs Ag/Ag}^+$, potentiel d'oxydation des ions chlorure. Ce système rédox, qui correspond à l'échange d'un électron, est donc attribué à l'oxydation d'un ligand Cl^- libéré après réduction exhaustive de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$. L'espèce cobalt(II) présente en solution est donc le complexe monochloro $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.

Après la seconde réduction exhaustive du complexe (Figure 1), le système rédox à +1,1 V a doublé d'intensité traduisant la libération du second ligand chloro. L'espèce cobalt(I) est par conséquent un complexe à géométrie plan carré sans ligand axial sur le métal, noté $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})]^+$.^[10]

Les espèces réduites $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ et $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})]^+$ ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible (Figure 2). La solution initiale de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ de couleur verte claire possède une bande d'absorption intense à 212 nm ($\epsilon = 28800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ainsi que plusieurs bandes de plus faibles intensités ($\epsilon < 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dans la région du proche UV et du visible à 315, 340, 396, 465 nm et vers 690 nm. Le spectre d'absorption de la solution du complexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ de couleur violette/grise, montre une large bande entre 350 et 700 nm avec un maximum à 501 nm. Le spectre d'absorption du complexe $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})]^+$ en solution (couleur verte intense) comporte deux intenses transitions à 330 et 430 nm ainsi qu'une bande d'absorption large avec un maximum à 694 nm.

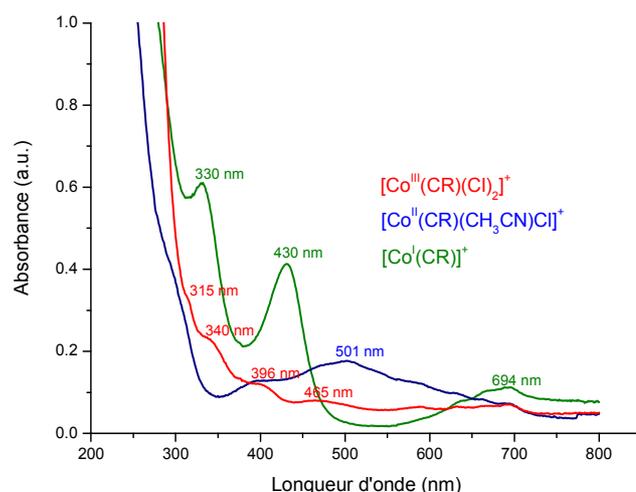


Figure 2 : Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ dissous dans CH_3CN (1 mM, trajet optique 1 mm) avant (en rouge) et après des électrolyses exhaustive à -0,65 V (en bleu) et à -1,10 V vs Ag/Ag^+ (en vert).

II.2.b Rappel des propriétés rédox du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ dans l'eau

Lors de l'étude des propriétés électrochimiques du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ dans l'eau, Lau et coll.^[10] ont mis en évidence après dissolution la substitution des deux ligands chloro par des ligands aquo dans ce solvant. L'espèce initiale présente en solution aqueuse est donc le complexe bis-aquo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$.

Les systèmes rédox observés sur la voltampérométrie cyclique dans l'eau à $E_{1/2} = +0.23$ V vs ECS ($\Delta E_p = 128$ mV) et -0.85 V vs ECS ($\Delta E_p = 69$ mV), correspondent respectivement aux couples rédox $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}/[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ ($x = 1$ ou 2) et $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}/[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})]^+$. Le Tableau 1 rassemble les potentiels rédox dans l'eau du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$, ainsi que ceux du photosensibilisateur **PS1** et du donneur d'électrons sacrificiel HA^- , qui seront utilisés pour le calcul des enthalpies libres des réactions photo-induites opérant dans le système photocatalytique **PS1**/[Co(CR)Cl₂]⁺/NaHA/H₂A (voir paragraphe IV.).

Tableau 1 : Potentiels électrochimiques dans l'eau du photosensibilisateur **PS1**, du catalyseur [Co(CR)Cl₂]⁺ et du donneur sacrificiel ascorbate (potentiels donnés par rapport à l'électrode de calomel saturé (ECS)). $E_{1/2} = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$.

Composés	pH	E_{ox}	E_{red1}	E_{red2}
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (PS1) ^[13]	7,0	$E_{1/2} = +1,03$ V (Ru ^{III} /Ru ^{II})	$E_{1/2} = -1,50$ V (bpy/bpy ⁻ aussi noté Ru ^{II} /Ru ^I)	
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂ * (PS1 *) ^{a[13]}	7,0	-1,07 V (Ru ^{III} /Ru ^{II*})	+0,60 V (Ru ^{II*} /Ru ^I)	
[Co(CR)Cl ₂](ClO ₄) ^[10]	~10,0		$E_{1/2} = +0,23$ V (Co ^{III} /Co ^{II})	$E_{1/2} = -0,85$ V (Co ^{II} /Co ^I)
HA ⁻ (sodium ascorbate salt) ^[14]	4,0	+0,30 V		

^aPotentiels d'oxydation et de réduction de l'état excité de **PS1** (note **PS1***) estimés en utilisant la formule : $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}*}) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) - E_{0,0}$ et $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}*}/\text{Ru}^{\text{I}}) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}) + E_{0,0}$, où $E_{0,0}$ est le niveau d'énergie de l'état excité triplet relaxé (³MLCT) de **PS1** dans CH₃CN, qui égale à 2,1 eV.

Dans ce travail de thèse, nous n'avons pas évalué la stabilité des espèces réduites du complexe [Co(CR)Cl₂]⁺ dans l'eau, faute de temps.

III. Photocatalyse

Les expériences de production photocatalytique d'hydrogène ont été réalisées à 298 K dans l'eau déionisée (5 mL) en présence de NaHA et H₂A (concentration total égale à 1,1 M). Les irradiations ont été réalisées dans un premier temps avec la lampe xénon Osram (400 W) équipée d'un filtre passe bande (400 – 700 nm) avec l'échantillon positionné à 35 cm de la lampe (dispositif utilisé sur les systèmes Ru/Rh dans les précédents chapitres), puis dans un deuxième temps avec une lampe xénon Hamamatsu (150 W) équipée d'une fibre optique et du même filtre passe bande (400 – 700 nm) avec l'échantillon positionné à 4 cm de la fibre. La lampe Osram a été remplacée par la lampe Hamamatsu car cette dernière a permis

d'améliorer très nettement les performances photocatalytiques du système **PS1**/[Co(CR)Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A (voir plus bas). L'hydrogène photogénéré a été quantifié par chromatographie en phase gaz (voir partie expérimentale). Les TON_{Cat}, TOF_{Cat} et TON_{PS} ont été évalués comme décrit dans les précédents chapitres. Comme il a été évoqué dans le chapitre 3, une faible production d'hydrogène a été observée pour des solutions aqueuses contenant uniquement **PS1** et NaHA/H₂A lorsque la concentration de **PS1** atteint 5 x 10⁻⁴ M. Dans les expériences de photocatalyse utilisant cette concentration de **PS1**, la quantité de H₂ issue uniquement du photosensibilisateur a été soustraite de la quantité totale de H₂ produite conduisant à des valeurs corrigées de TON_{Cat}, TOF_{Cat} et V_{H2} (notés TON_{Cat}^{*}, TOF_{Cat}^{*} et V_{H2}^{*} respectivement). Les résultats de photocatalyse des systèmes étudiés dans ce chapitre sont répertoriés dans le Tableau 2 (excepté les résultats obtenus lors de l'optimisation du pH avec la lampe Osram).

Tableau 2 : Activités photocatalytiques dans l'eau de tous les systèmes étudiés en termes de TON_{Cat}^{*}, TOF_{Cat}^{*}, TON_{PS}^{*} et V_{H2}^{*}. Expériences réalisées à 25°C dans l'eau (5 mL) à pH 4 avec le couple photosensibilisateur (**PS1**)/catalyseur (**Cat**) à différentes concentration, en présence de NaHA (0,55 M) et H₂A (0,55 M), sous irradiation visible entre 400 et 700 nm.

PS1 (mol L ⁻¹)	Cat (mol L ⁻¹)	PS/Cat	TON _{Cat} [*]	TOF _{Cat} [*]	TON _{PS} [*]	V _{H2} [*] (mL)
5 x 10 ⁻⁴	[Co(CR)Cl ₂] ⁺ / 1 x 10 ⁻⁴	5	821	80	328	10,1
1 x 10 ⁻⁴	[Co(CR)Cl ₂] ⁺ / 1 x 10 ⁻⁴	1	345	29	700	4,2
5 x 10 ⁻⁵	[Co(CR)Cl ₂] ⁺ / 1 x 10 ⁻⁴	0.5	197	24	820	2,4
5 x 10 ⁻⁴	[Co(CR)Cl ₂] ⁺ / 5 x 10 ⁻⁴	1	311	0,3	622	19,1
5 x 10 ⁻⁴	[Co(CR)Cl ₂] ⁺ / 5 x 10 ⁻⁵	10	548	232	110	3,3
5 x 10 ⁻⁴	[Co(CR)Cl ₂] ⁺ / 5 x 10 ⁻⁵	10	501 ^a	14 ^a	99 ^a	3,1 ^a
5 x 10 ⁻⁴	[Co(BPA-Bpy)(H ₂ O) ₂] ³⁺ / 5 x 10 ⁻⁵	10	450 ^{a,b}	410 ^{a,b}	90	2,8 ^{a,b}
5 x 10 ⁻⁴	[Rh(dmbpy) ₂ Cl ₂] ⁺ / 1 x 10 ⁻⁴	5	241	58	96	2,9
5 x 10 ⁻⁴	[CoBr ₂ {(DO)(DOH)pn}] / 1 x 10 ⁻⁴	5	5	4,8	2	0,06
5 x 10 ⁻⁴	aucun					0,086

^aRéalisée dans une solution aqueuse avec un tampon acétate (1,0 M) à pH 4, en présence de H₂A (0,1 M), sous une irradiation à 445 nm par une diode laser. Les valeurs de TON_{Cat}, de TOF_{Cat} et de V_{H2} ne sont pas corrigées.

^bRésultats obtenus par Zhao et al.^[8] et extrapolés pour une solution aqueuse de 5 mL.

III.1. Optimisation du pH pour la production d'hydrogène avec le système **PS1**/[Co(CR)Cl₂]⁺/NaHA/H₂A

Il a été démontré dans les chapitres précédents que le pH imposé à la solution par le tampon ascorbate avait une importance primordiale sur l'activité des différents systèmes photocatalytiques. Afin de déterminer les conditions optimales pour la production d'hydrogène, le système **PS1**/[Co(CR)Cl₂]⁺/NaHA/H₂A a été étudié à différents pH, variant de 3,0 à 5,0. Ces expériences d'optimisation du pH ont été réalisées en utilisant la lampe xénon Osram et le filtre 400 – 700 nm. Des concentrations en catalyseur et

photosensibilisateur, similaires à celles décrites par Tinnemans et coll.^[9] pour la production photocatalytique de CO₂, ont été employées (**PS1** à $5,0 \times 10^{-4}$ M, [Co(CR)Cl₂]⁺ à $0,8 \times 10^{-4}$ M et le couple [HA⁻/H₂A] à 1,1 M). Le pH a été ajusté en faisant varier le ratio HA⁻/H₂A.

La Figure 3B présente l'activité du système photocatalytique en fonction du temps à différents pH et sur la Figure 3A sont reportés les TON_{Cat} après 22 h d'irradiation en fonction du pH.

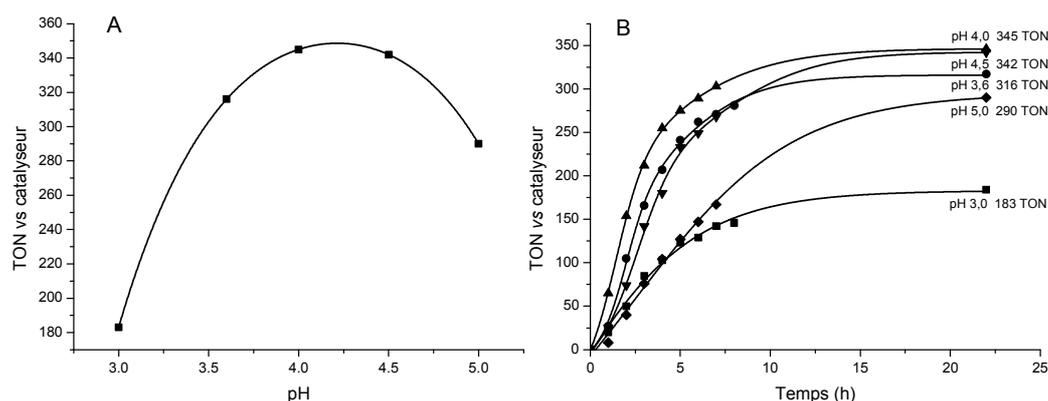


Figure 3 : Activités photocatalytiques en terme de TON_{Cat} en fonction du pH (A) et en fonction du temps à différents pH (B), pour une solution aqueuse contenant **PS1** (5×10^{-4} M), [Co(CR)Cl₂]⁺ ($0,8 \times 10^{-4}$ M) et NaHA/H₂A (1,1 M) après 22 h d'irradiation dans le visible (400-700 nm).

Le système photocatalytique est actif dans toute la gamme de pH étudiée (de pH 3 à 5, Figure 3) avec un maximum d'activité à pH 4,0, ce qui correspond à 345 TON_{Cat}. Comme dans les différents systèmes décrits dans les chapitres précédents, la diminution de l'activité à pH plus acide est due à une plus faible quantité de donneur d'électron (HA⁻) présent en solution. La diminution de l'activité à pH plus basique provient de la diminution de la quantité de protons en solution qui défavorise la protonation [Co^I(CR)]⁺ pour former l'hydrure [Co^{III}(H)(CR)(H₂O)]²⁺ responsable de la libération d'hydrogène.^[15]

III.2. Activité catalytique du système moléculaire **PS1**/[Co(CR)Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A dans l'eau

Les expériences suivantes ont été réalisées avec la lampe xénon Hamamatsu. Il s'avère qu'après l'optimisation des conditions d'irradiation (puissance lumineuse de la lampe réglée à 70%, distance entre l'échantillon et la lampe fixée à 4 cm, filtre optique 400 – 700 nm), les résultats obtenus sont supérieurs à ceux de l'ancien dispositif puisque le système photocatalytique a montré une plus grande stabilité au cours de l'irradiation.

En effet, lorsque le catalyseur [Co(CR)Cl₂]⁺ (1×10^{-4} M) est associé au photosensibilisateur **PS1** (5×10^{-4} M), le système montre une activité photocatalytique très importante dans l'eau à

pH 4,0 après 21 h d'irradiation, avec 821 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ (80 $\text{TOF}_{\text{Cat}}^*$), ce qui correspond à 10,1 mL de H_2 produit ($V_{\text{H}_2}^*$) (Figure 4 et Tableau 2). $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ se révèle être l'un des catalyseurs les plus efficaces et les plus stables dans l'eau de la littérature. De plus, dans ces conditions expérimentales, le système **PS1**/ $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ présente également des valeurs élevées de TON_{PS}^* (328), du fait du faible ratio de concentration entre le photosensibilisateur et le catalyseur ($\text{PS}/\text{Cat} = 5$). La plupart des systèmes moléculaires photocatalytiques de la littérature présentant d'importants TON_{Cat} , nécessitent un ratio PS/Cat très élevé (e.g. > 500), ce qui se traduit par de très faibles valeurs de TON_{PS} . Avec le système **PS1**/ $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$, il est possible d'obtenir à la fois des valeurs élevées des TON_{Cat} et de TON_{PS} avec de faibles ratio PS/Cat , tout en produisant de large quantité de H_2 .

III.3. Effet de la variation de concentration du PS et du Cat sur l'activité photocatalytique

L'effet des concentrations relatives en photosensibilisateur et en catalyseur sur l'activité photocatalytique du système moléculaire a été étudié par deux séries d'expériences. Dans la première, la concentration en catalyseur a été fixée tout en faisant varier la concentration en photosensibilisateur et vice versa pour la deuxième série d'expériences.

La Figure 4A et la Figure 4B présentent respectivement les valeurs de $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ et de TON_{PS}^* en fonction du temps obtenues avec le système **PS1**/ $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$, pour une concentration fixe en catalyseur (1×10^{-4} M) et une concentration variable en photosensibilisateur (de 5×10^{-5} M à 5×10^{-4} M). D'après la Figure 4A, la valeur de $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ obtenue décroît avec la concentration en photosensibilisateur de 821 pour $[\text{PS1}] = 5 \times 10^{-4}$ M à 197 pour $[\text{PS1}] = 5 \times 10^{-5}$ M. Ce comportement est dû au fait que la production d'hydrogène nécessite une quantité suffisante de photosensibilisateur réduit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^-$ ou excité **PS1*** autour du catalyseur de cobalt pour l'activer par réduction (voir le mécanisme proposé plus bas). Autrement dit, la capacité de $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ à réaliser un cycle catalytique très rapidement est importante, si sa réduction pour former l'intermédiaire catalytique hydrure n'est pas limitée par la quantité de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^-$ ou **PS1*** présent en solution.

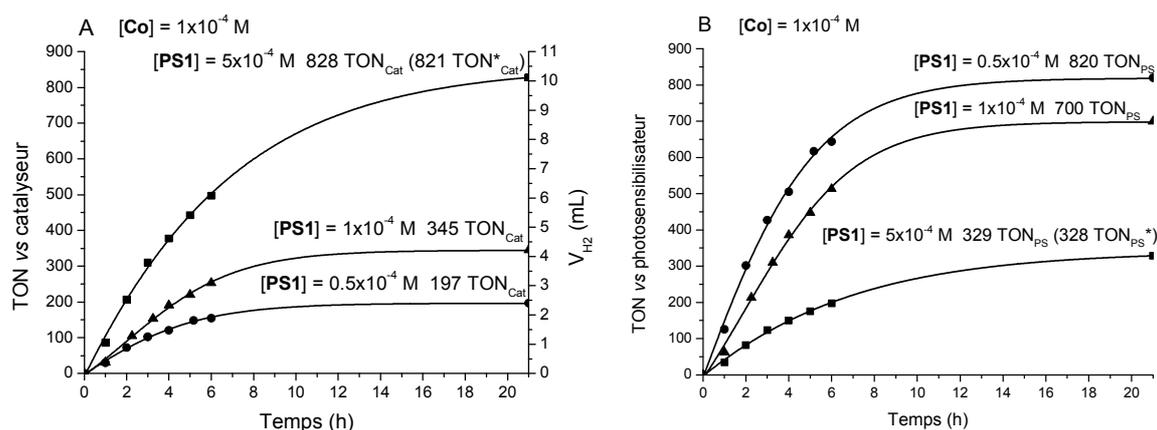


Figure 4 : Activités photocatalytiques en fonction du temps, en terme de TON_{cat} , V_{H_2} (A) et TON_{PS} (B) pour une solution aqueuse contenant $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ (1×10^{-4} M) et $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (1,1 M) avec différentes concentrations du photosensibilisateur **PS1**, sous irradiation dans le visible (400-700 nm).

Par ailleurs, d'après la Figure 4B, lorsque la concentration en photosensibilisateur décroît en solution, la valeur de TON_{PS} augmente de 328 pour $[\text{PS1}] = 5 \times 10^{-4}$ M à 820 pour $[\text{PS1}] = 5 \times 10^{-5}$ M, traduisant ainsi une plus grande stabilité du **PS1** lors de l'irradiation. En effet, comme il a été discuté dans les chapitres précédents, le processus de décomposition du photosensibilisateur de ruthénium **PS1** au cours de la photocatalyse peut s'effectuer par perte d'un ligand bipyridine à l'état réduit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^-$ dans une solution aqueuse acidifiée^[16]. Ainsi, plus la concentration de **PS1** est faible, plus la proportion de catalyseurs en solution par rapport au photosensibilisateur est grande, et par conséquent, plus le retour de **PS1** réduit ou excité à l'état fondamental est rapide (induit par un transfert d'électron entre PS et Cat), minimisant alors les processus de décomposition du photosensibilisateur et de ce fait le stabilisant.

Dans la seconde série d'expériences, la concentration de photosensibilisateur a été fixée à 5×10^{-4} M, la concentration du catalyseur variant de 5×10^{-4} M à 5×10^{-5} M (Figure 5). L'activité maximale a été obtenue pour le ratio PS/Cat 5:1 avec 821 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$, alors que pour les ratios 10:1 et 1:1, les valeurs de $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ obtenues se sont avérées plus faibles avec respectivement 548 et 311.

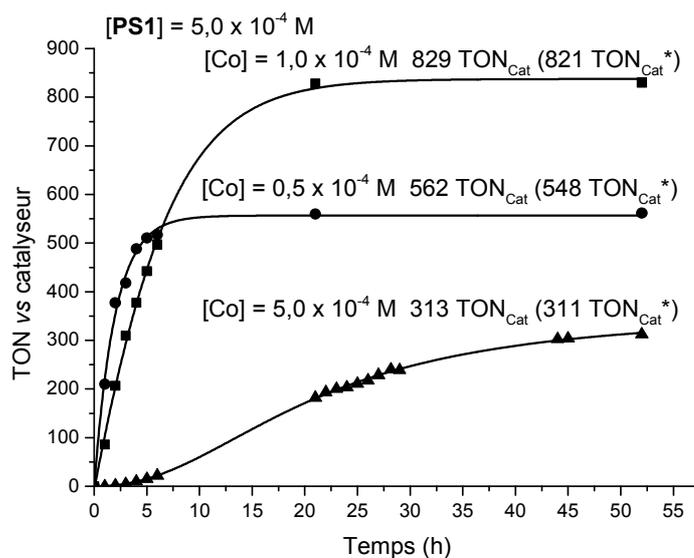


Figure 5 : Activités photocatalytiques en fonction du temps, en terme de TON_{cat} pour une solution aqueuse contenant le photosensibilisateur **PS1** ($5 \times 10^{-4} M$) et NaHA/H₂A (1,1 M) avec différentes concentrations de catalyseur $[Co(CR)Cl_2]^+$, sous irradiation dans le visible (400-700 nm).

La différence d'activité photocatalytique entre les concentrations de catalyseur de $5 \times 10^{-4} M$ à $1 \times 10^{-4} M$ peut être rationalisée par le même raisonnement évoqué dans le paragraphe précédent, qui consiste à dire que plus le ratio PS/Cat est faible, moins il y a de catalyseurs activés sous la forme d'hydrure en solution pour réduire les protons et dégager de l'hydrogène. Par contre, le comportement du système photocatalytique est inattendu et contre-intuitif lorsque la concentration de catalyseur passe de $1 \times 10^{-4} M$ à $5 \times 10^{-5} M$. En effet, bien que les TOF_{Cat}^* initiaux à $5 \times 10^{-5} M$ (232) soit plus élevés qu'à $1 \times 10^{-4} M$ (80), les TON_{Cat}^* sont quant à eux plus faibles à $5 \times 10^{-5} M$ (548) qu'à $1 \times 10^{-4} M$ (821). Cette différence d'activité catalytique peut s'expliquer par une stabilisation du catalyseur à forte concentration, induite par des processus intermoléculaires opérant entre les complexes de cobalt lorsqu'ils se trouvent sous la forme réduite ou hydrure.

III.4. Comparaison de l'efficacité du système $PS1/[Co(CR)Cl_2]^+/HA/H_2A$ avec des systèmes similaires utilisant les catalyseurs $[CoBr_2\{(DO)(DOH)pn\}]$ et $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]^+$

Afin de comparer l'efficacité de $[Co(CR)Cl_2]^+$ à celle des catalyseurs connus pour fonctionner dans l'eau, ce complexe a été substitué par la cobaloxime $[CoBr_2\{(DO)(DOH)pn\}]$ utilisée par Alberto et al.^[7] et par le catalyseur de rhodium^[17] $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]^+$, dans le nouveau dispositif expérimental tout en conservant les concentrations et les ratio PS/Cat identiques

($[\text{PS}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cat}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{PS}/\text{Cat} = 5$) (Figure 6). Le pH des solutions a été maintenu à 4,0, ce qui correspond aux conditions optimales pour ces catalyseurs (voir chapitre 3).^[7, 17]

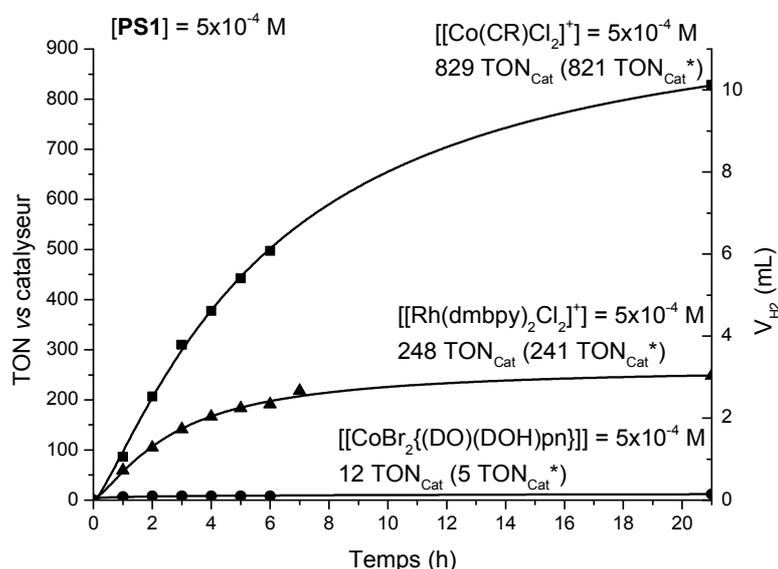


Figure 6 : Production photocatalytique d'hydrogène (TON_{Cat}) en fonction du temps de solutions aqueuses à $\text{pH} = 4$, contenant **PS1** ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$), $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ ($1,1 \text{ M}$) et un catalyseur de réduction des protons ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) sous irradiation en lumière visible ($400 - 700 \text{ nm}$). Le catalyseur est (■) $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$, ou (▲) $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$, ou (●) $[\text{CoBr}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$.

Dans ces conditions expérimentales après 21 h d'irradiation, 241 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ avec $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et 5 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ avec $[\text{CoBr}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$ sont obtenus (Tableau 2). Le complexe macrocyclique $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ est donc de loin le catalyseur le plus efficace dans l'eau avec les valeurs de $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ (821) et $\text{TOF}_{\text{Cat}}^*$ (80) les plus élevées. A noter que le catalyseur de rhodium $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ réalise quasi le même nombre de $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ avec l'ancien dispositif d'irradiation (236 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$, contre 248 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ avec le nouveau dispositif) (voir chapitre 3). Cette nouvelle lampe xenon Hamamatsu ne stabilise donc pas d'avantage le système photocatalytique avec le catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$, contrairement à celui comportant $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$.

L'utilisation de la cobaloxime $[\text{CoBr}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$ fait dramatiquement chuter la production d'hydrogène, avec seulement 5 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ obtenus, confirmant la faible stabilité de ces catalyseurs dans l'eau ainsi que l'intérêt de l'utilisation d'un photosensibilisateur de rhénium, plus adapté à ce catalyseur, à la place de **PS1**.^[7] De plus cette étude nous indique que $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ est le catalyseur le plus stable dans l'eau puisque son activité catalytique

est maintenu plus 20 h alors que celle du catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ chute après 10 h et celle de $[\text{CoBr}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$ après 2 h. La structure macrocyclique du complexe $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ lui conférerait donc une plus grande stabilité sous sa forme Co^{III} et sous ses formes réduites Co^{II} et Co^{I} (voir l'étude électrochimique dans CH_3CN). Il est également probable que le ligand CR soit moins enclin à subir une hydrogénation en présence de H_2 ^[18] en solution que le ligand glyoxime^[4d, 6, 19] du catalyseur $[\text{CoBr}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$.

Par ailleurs, l'activité catalytique du complexe $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ a été comparée à celle du catalyseur de Zhao^[8] $[\text{Co}(\text{BPA-Bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ qui est le catalyseur à base de métaux non noble le plus efficace dans l'eau de la littérature, présentant 450 TON_{Cat} après 2 h d'irradiation en présence de **PS1** à 5×10^{-4} M, du catalyseur à 5×10^{-5} M dans un tampon acétate (1 M) (Tableau 2). Pour cela, l'activité du complexe $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ a été testée dans les mêmes conditions de concentration que celles utilisées par Zhao^[8] (évoquées ci-dessus) avec une irradiation monochromatique à 445 nm et un tampon acétate (Figure 7). $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ a montré une plus grande activité catalytique que le catalyseur $[\text{Co}(\text{BPA-Bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ avec 501 TON_{Cat} ^[20] et une plus grande stabilité puisque la production de H_2 commence à chuter seulement après 10 h d'irradiation avec $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ contre 2 h avec $[\text{Co}(\text{BPA-Bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$.

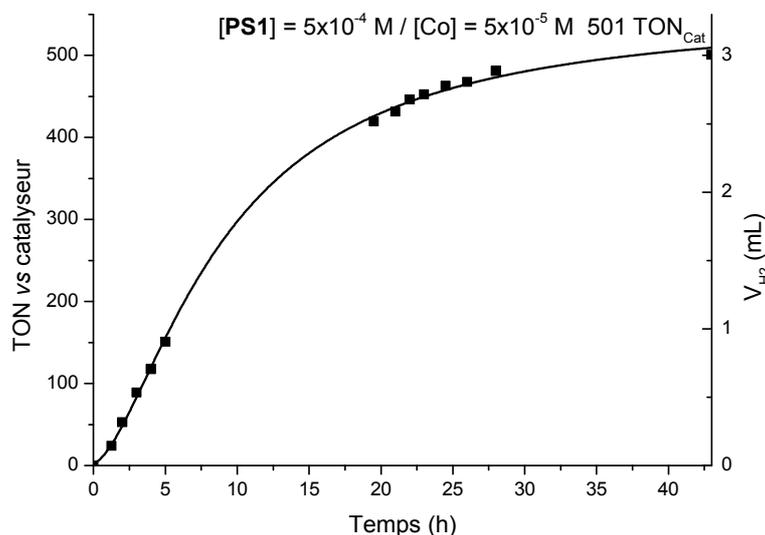
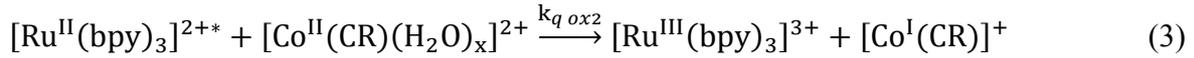
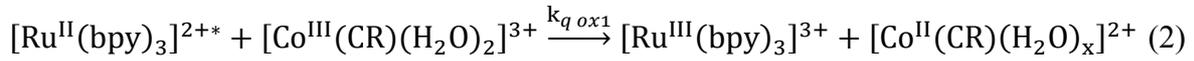
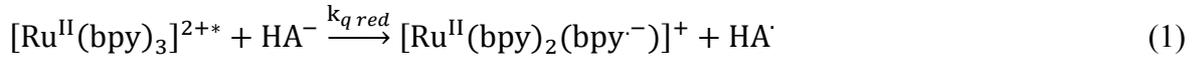


Figure 7 : Production photocatalytique d'hydrogène (TON_{Cat} et V_{H_2}) en fonction du temps d'une solution aqueuse avec un tampon acétate (1 M) à pH = 4, contenant **PS1** (5×10^{-4} M), $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ (5×10^{-5} M) et H_2A (0,1 M) sous une irradiation monochromatique à 445 nm.

IV. Aspects mécanistiques de la production d'hydrogène

IV.1. Détermination des enthalpies libres des transferts d'électron opérant dans le système photocatalytique **PS1**/[Co(CR)Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A

Les potentiels rédox des différents constituants du système photocatalytique permettent d'anticiper les différents chemins réactionnels impliqués dans le processus de libération de H₂ grâce au calcul des forces motrices (ΔG) de ceux-ci (Tableau 1). Comme dans le cas des différents systèmes décrits au préalable, il peut être supposé que la première étape est le piégeage réductif de l'état excité triplet de [Ru(bpy)₃]²⁺ (**PS1***) par l'ascorbate de sodium (Eq. 1) et/ou le piégeage oxydatif de **PS1*** par le catalyseur à l'état Co^{III} (Eq. 2) ou Co^{II} (Eq. 3)



Les enthalpies libres (ΔG) dans l'eau des piégeages réductif et oxydatif de **PS1*** ont été calculées à partir des équations Rehm-Weller^[21], respectivement attribuées au processus réductif (Eq. 4) et aux processus oxydatifs (Eq. 5 et 6).

$$\Delta G_{\text{red}} = e[E_{1/2}(\text{HA}/\text{HA}^-) - E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}})] - E_{00}(\text{Ru}^{\text{II}*}) + W_p - W_r \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{ox1}} = e[E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) - E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})] - E_{00}(\text{Ru}^{\text{II}*}) + W_p - W_r \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{ox2}} = e[E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) - E_{1/2}(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}})] - E_{00}(\text{Ru}^{\text{II}*}) + W_p - W_r \quad (6)$$

$E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}})$ et $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}})$ sont respectivement les potentiels de réduction et d'oxydation de [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺, $E_{1/2}(\text{HA}^\cdot/\text{HA}^-)$ est le potentiel d'oxydation du sel d'ascorbate, $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$ est le potentiel de réduction de [Co^{III}(CR)(H₂O)₂]³⁺, $E_{1/2}(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}})$ est le potentiel de réduction de [Co^{II}(CR)(H₂O)_x]²⁺, $E_{00}(\text{Ru}^{\text{II}*})$ (2.10 eV) est le niveau d'énergie de l'état excité triplet de [Ru^{II}(bpy)₃]²⁺ (³MLCT*), W_p et W_r sont les termes de travail requis pour rapprocher les produits de réaction ([Ru^{II}(bpy)₂(bpy⁻)]⁺ + HA[·] ou [Ru^{III}(bpy)₃]³⁺ + [Co^{II}(CR)(H₂O)_x]²⁺ ou [Ru^{III}(bpy)₃]³⁺ + [Co^I(CR)][·]) et les réactifs ([Ru^{II}(bpy)₃]^{2+*} + HA⁻ ou [Ru^{II}(bpy)₃]^{2+*} + [Co^{III}(CR)(H₂O)₂]³⁺ ou [Ru^{II}(bpy)₃]^{2+*} + [Co^{II}(CR)(H₂O)_x]²⁺) à la distance de séparation que l'on retrouve dans le complexe de rencontre. Pour l'estimation de ΔG_{red} , ΔG_{ox1} et ΔG_{ox2} , les énergies électrostatiques sont négligées du faite que ces valeurs soient souvent nettement inférieures à 0,05 eV. Tous les potentiels rédox ont été pris dans l'eau. En

utilisant les Equations 4, 5 et 6, ΔG_{red} , ΔG_{ox1} et ΔG_{ox2} ont été estimés respectivement à - 0,30 eV, -1,30 eV et -0,22 eV dans l'eau. D'un point de vue thermodynamique, même si le piégeage oxydatif (ox1, Eq. 2) entre **PS1*** et le catalyseur de cobalt est plus exergonique que le piégeage réductif entre **PS1*** et HA^- , les deux piégeages sont favorisés et peuvent opérer en parallèle au cours de la production de H_2 .

IV.2. Détermination des cinétiques de piégeages de l'état excité **PS1*** par des tracés de Stern-Volmer

Le calcul des enthalpies libres des transferts électroniques a permis de mettre en évidence que la première étape du mécanisme photocatalytique ne peut pas être clairement attribuée au piégeage réductif ou au piégeage oxydatif de **PS1***. Afin d'analyser plus en profondeur ces différentes hypothèses, l'extinction de la luminescence de **PS1*** a été étudiée dans l'eau à pH 4,0 en présence de HA^- ou du catalyseur. Comme indiqué par Sutin et al.,^[22] la luminescence de **PS1*** est éteinte par HA^- selon un comportement linéaire de type Stern-Volmer avec une constante de vitesse $k_{\text{q red}} = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dans le cas présent la luminescence de **PS1*** est également éteinte par le catalyseur (Figure 8) avec une constante de vitesse $k_{\text{q ox}} = 8.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ce qui est plus de quarante fois plus rapide que dans le cas de HA^- (et près de trois fois plus que dans le cas du piégeage oxydatif de **PS1*** par $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$).

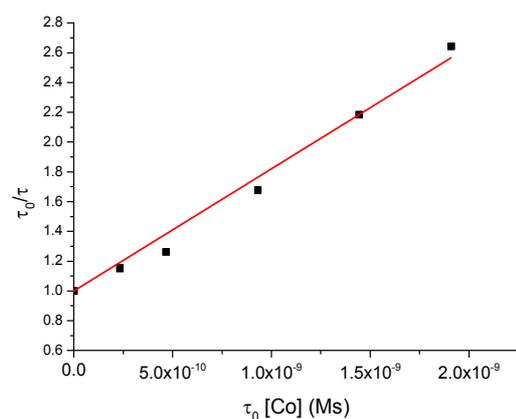


Figure 8 : Courbe de Stern-Volmer pour le piégeage oxydatif de **PS1*** par $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ dans l'eau à pH 4 (tampon acétate à 0,1 M) obtenus par variation de la concentration en catalyseur entre $4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ et $3,9 \times 10^{-4} \text{ M}$, avec une concentration en **PS1** de $0,9 \times 10^{-5} \text{ M}$. Le temps de vie de **PS1*** seul en solution a été mesuré à 592 ns dans l'eau à pH 4.

Bien que le piégeage oxydatif soit cinétiquement favorisé par rapport au piégeage réductif, ce dernier devrait prédominer du fait de la concentration de HA^- (0,55 M) en solution bien plus importante que celle de $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ (de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ à $5 \times 10^{-4} \text{ M}$).

IV.3. Etude du mécanisme de production de H_2 via des mesures d'absorption transitoire

Des expériences de photolyse éclair préliminaires ont été réalisées sur le système **PS1**/[Co(CR)Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A et ont permis d'apporter un éclairage sur le mécanisme de production photo-induite de H₂. Les spectres d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde ont été obtenus en irradiant à l'aide d'un laser pulsé ($\lambda_{\text{excitation}} = 355 \text{ nm}$) une solution aqueuse (à pH 4) contenant le photosensibilisateur **PS1** ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$), le catalyseur [Co(CR)Cl₂]⁺ ($2,4 \times 10^{-4} \text{ M}$) en présence du couple acide ascorbique (H₂A)/ascorbate (HA⁻) (0,55 M/0,55 M) (Figure 9). De façon identique au système **PS1**/[Rh^{III}(dmbpy)₂Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A, 20 ns après excitation laser, le spectre d'absorption présentent deux bandes, une positive à 370 nm et une négative à 450 nm, attribuables respectivement au radical cation localisé sur un ligand bipyridine de l'espèce excitée **PS1*** (*i.e.* [Ru^{III}(bpy)₂(bpy^{•+})]^{2+*}) et à la dépopulation de l'état fondamental de **PS1**.^[23] De plus, 20 ns après excitation laser, une nouvelle bande est également observée à 570 nm. Nous émettons l'hypothèse que cette bande d'absorption provient d'un des états réduits du catalyseur de cobalt (Co^{II} ou Co^I) qui serait issu du piégeage oxydatif du **PS1*** par [Co(CR)Cl₂]⁺. En effet, nous avons montré dans les paragraphes précédents que le piégeage oxydatif dans le système **PS1**/[Co(CR)Cl₂]⁺ est très nettement favorisé d'un point de vue cinétique et thermodynamique ($k_q = 8,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\Delta G = -1,30 \text{ eV}$ pour un transfert d'électron entre **PS1*** et Co^{III}) comparé au piégeage oxydatif opérant dans le système **PS1**/[Rh^{III}(dmbpy)₂Cl₂]⁺ ($k_q = 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\Delta G = -0,28 \text{ eV}$ pour un transfert d'électron entre **PS1*** et Rh^{III}). Ceci pourrait expliquer le fait que cette bande n'a jusqu'à présent jamais été observée dans les spectres d'absorption transitoire des systèmes photocatalytiques contenant le catalyseur de rhodium, *i.e.* **PS1**/[Rh^{III}(dmbpy)₂Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A, **PS1-1**/HA⁻/H₂A et **PS1-1-PS1**/HA⁻/H₂A. Des mesures de spectro-électrochimie sur [Co(CR)Cl₂]⁺ dans l'eau sont actuellement en cours afin d'obtenir la signature spectrale dans le visible des états réduits du catalyseur (Co^{II} et Co^I) et donc de confirmer l'attribution de la bande d'absorption transitoire à 570 nm.

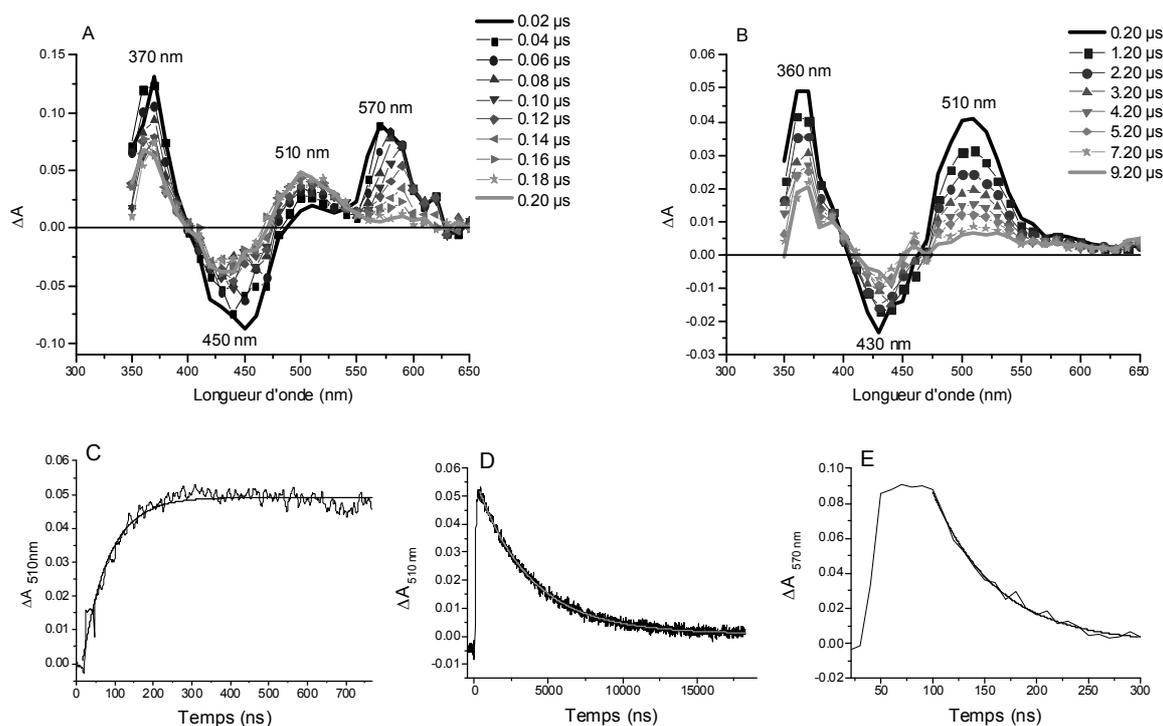


Figure 9 : Spectres d'absorption transitoire après l'excitation laser pulsée d'une solution aqueuse contenant **PS1** ($1,0 \times 10^{-4}$ M), $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ ($2,4 \times 10^{-4}$ M), H_2A (0,55 M) et HA^- (0,55 M) à pH 4 (parcours optique = 1 cm) dans une échelle de temps de 20 - 200 ns (A) et 200 ns – 9,2 μs (B). Les profils de croissance et de décroissance des bandes d'absorption à 510 nm (C et D) et à 570 nm (E) sont aussi présentés.

Entre 20 et 200 ns (Figure 9A), les bandes d'absorption du système **PS1**/[$\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ / HA^- / H_2A à 370, 450 et 570 nm décroissent en suivant respectivement une cinétique du pseudo premier ordre de $1,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $2,6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $1,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. De façon concomitante, une bande d'absorption positive croît à 510 nm en suivant également une cinétique du pseudo-premier ordre de $1,4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; bande correspondant à l'absorption du photosensibilisateur réduit **PS1**⁻ (*i.e.* $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$) qui se forme lors du piégeage réductif de **PS1**^{*} par HA^- .^[24] La présence dans le spectres d'absorption transitoire de bandes caractéristiques de **PS1**⁻ et de Co^{I} (ou de Co^{II}) semble confirmer que, **lors de la photocatalyse de réduction des protons dans le système $\text{PS1}/[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, les piégeages oxydatif et réductif de PS1^* opèrent en même temps.** Par ailleurs, le fait que la bande à 570 nm (hypothétiquement attribuable au Co^{II} ou Co^{I}) ait déjà atteint son maximum d'absorbance 20 ns après l'excitation du laser (contrairement à la bande à 510 nm du **PS1**⁻ qui atteint son maximum au bout de 200 ns), peut signifier que Co^{II} ou Co^{I} se forme plus rapidement que **PS1**⁻ et donc que **le piégeage oxydatif du PS1^* soit plus rapide que le piégeage réductif.**

Entre 200 ns et 9,2 μs (Figure 9B), les spectres d'absorption transitoire du système **PS1**/[$\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ présentent encore trois bandes, deux positives à 360 nm et 510

respectivement attribuées aux états oxydés de l'ascorbate (tel que HA^\bullet et A^\bullet)^[24-25] et au PS1^- , et une négative à 430 nm. La bande à 510 nm décroît avec une cinétique du pseudo premier ordre de $2,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, ce qui très proche de celle observée dans le système $\text{PS1}/[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ ($3,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$). Cette cinétique de transfert d'électron entre PS1^- et Co^{II} aurait pu être anticipée puisque les forces motrices thermodynamiques du transfert d'électron entre PS1^- et Co^{II} et entre PS1^- et Rh^{III} sont quasi similaires ($\Delta G = -0,65 \text{ eV}$ et $-0,71 \text{ eV}$ respectivement) du fait que le potentiel de réduction dans l'eau du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ pour le catalyseur $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ ($E_{1/2} = -0,85 \text{ V vs ECS}$)^[10] est très proche de celui du couple $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ pour le catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ($E_{1/2} = -0,79 \text{ V vs ECS}$).^[17]

En résumé, les mesures de spectroscopie d'absorption transitoire semblent mettre en évidence que les premières étapes du cycle photocatalytique de production de H_2 impliquent à la fois un piégeage oxydatif de l'état excité du photosensibilisateur PS1 et un piégeage réductif de ce dernier. En outre, ces mesures montrent que la cinétique du piégeage oxydatif est plus rapide que celle du piégeage réductif, et également que la durée de vie des états réduits du catalyseur de cobalt (Co^{II} et/ou Co^{I}) est beaucoup plus courte (53 ns) que celle du photosensibilisateur réduit PS1^- (3,6 μs). Cette différence de durée de vie entre ces états photo-induits a un impact prépondérant sur le mécanisme de réduction des protons en H_2 et ceci sera discuté dans le paragraphe suivant.

IV.4. Mécanisme proposé pour la production de H_2

D'après Lau et al.,^[10] les deux ligands chloro du complexe $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ sont substitués par deux ligands aquo lorsqu'il est dissout dans l'eau. Ce qui signifie que l'espèce catalytique initiale qui est impliquée dans le mécanisme de réduction devrait être $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. Par ailleurs, Alberto et coll.^[7] ont observé une réduction rapide du cobalt(III) de la cobaloxime $[\text{CoBr}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$ en cobalt(II) par HA^- en milieu aqueux à pH 4,0. Il est alors possible qu'une réduction similaire se produise avec le complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ en présence de HA^- . A noter que sur la base des potentiels rédox de HA^- et du complexe $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ dans l'eau (Tableau 1), la réduction initiale du Co^{III} en Co^{II} par HA^- est thermodynamiquement légèrement défavorable ($\Delta G = -0,07 \text{ eV}$), mais reste néanmoins possible du fait de la forte concentration de HA^- (0,55 M) en solution comparée à celle du complexe de cobalt (0,1 mM). Nous pouvons par conséquent émettre l'hypothèse que la solution initiale en présence de HA^- peut être constitué d'un mélange de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ et de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ ($x = 1$ ou

2). Des expériences complémentaires devront néanmoins être réalisées par spectroélectrochimie pour confirmer cette hypothèse.

Le cycle catalytique proposé est initié par l'excitation de **PS1** pour former son état excité triplet MLCT **PS1*** (Figure 10). Il est alors piégé de manière réductive par HA^- pour former $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$ (**PS1⁻**) mais aussi de manière oxydative par $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ et $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ pour donner $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (**PS1⁺**), et respectivement $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ et $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})]^+$. **PS1⁻** peut également transférer un électron vers $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ conduisant à l'espèce $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ qui peut être réduit à son tour par **PS1⁻** et **PS1***. L'espèce $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})]^+$ alors générée est le précurseur, en conditions acides, du complexe hydrure $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H})(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Cet hydrure $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ peut réagir avec un proton pour libérer de l'hydrogène. En outre, des études préliminaires électrocatalytiques menées sur le complexe $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ en solution aqueuse en présence d'acide (études non présentées dans ce manuscrit) ont révélé que le courant catalytique de réduction des protons ne se situe pas sur le système rédox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ mais sur le système de réduction de l'hydrure $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}/\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$. Ceci nous indique clairement que l'hydrure $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ doit être réduit en $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$ pour être suffisamment réactif et libérer H_2 . Le fait que le photosensibilisateur réduit **PS1⁻** ait une durée de vie relativement longue (3,6 μs) et qu'il possède un potentiel réducteur très négatif (-1,50 V vs ECS), lui permet d'assurer la réduction de $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ en $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$. A noter également que l'état excité **PS1*** (-1,07 V vs ECS) peut potentiellement réduire le $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ en $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$. Une fois réduit, l'hydrure peut donc réagir soit directement avec les protons, régénérant l'espèce initiale $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$, soit avec un autre hydrure $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$ redonnant l'espèce $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})]^+$. Des études théoriques par TD-DFT seront entrepris dans les prochaines semaines afin d'évaluer quels sont les chemins réactionnels les plus probables d'un point de vue thermodynamique.

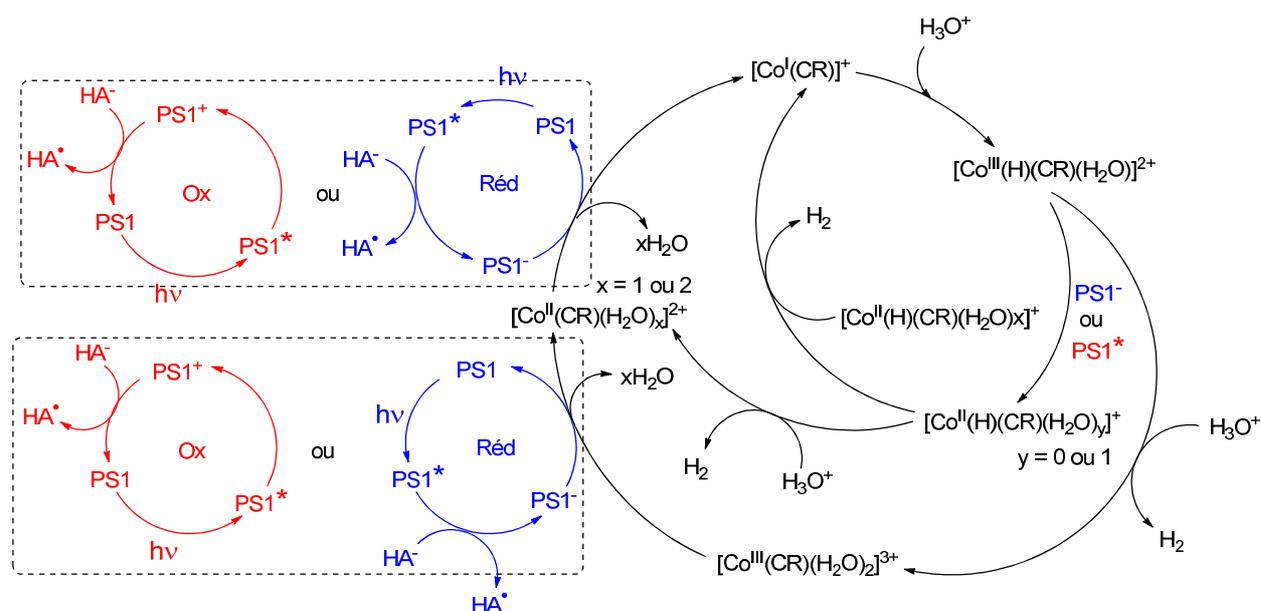


Figure 10 : Mécanisme proposé pour la production photo-induite d'hydrogène par le système $\text{PS1}/[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$.

V. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de remplacer le catalyseur de rhodium $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ par un catalyseur à base de métaux non noble qui soit aussi stable et efficace dans l'eau. En utilisant un complexe de cobalt tétraaza-macrocyclique comme catalyseur, nous avons montré que le système $\text{PS1}/[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ est l'un des systèmes moléculaires photocatalytiques les plus performants de la littérature dans l'eau vis-à-vis de la réduction des protons en H_2 , avec l'obtention de plus de 800 TON_{Cat} et plus de 320 TON_{PS} . Dans des conditions expérimentales équivalentes, ce système moléculaire a notamment montré des activités photocatalytiques supérieures à celles de notre système à base de rhodium $\text{PS1}/[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (241 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$), mais également supérieures à celles du système publié par Zhao à base de cobalt $\text{PS1}/[\text{Co}(\text{BPA-Bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (450 TON_{Cat}). La supériorité des performances du catalyseur $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ sur les autres catalyseurs de la littérature pourrait être attribuée, sur la base d'une étude électrochimique dans l'acétonitrile, à la grande stabilité de ses états réduits Co^{II} et Co^{I} qui sont impliqués dans la production de H_2 .

Le mécanisme de production de H_2 avec le système $\text{PS1}/[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ a été de surcroît investigué dans ce Chapitre. Les études photophysiques par spectroscopies

d'émission (mesure de luminescence résolue dans le temps), ainsi que par spectroscopie d'absorption transitoire, ont révélé la nature et les cinétiques de premières étapes du cycle photocatalytique qui impliqueraient à la fois un piégeage oxydatif du photosensibilisateur excité **PS1*** par le catalyseur, et un piégeage réductif de **PS1*** par l'ascorbate. Des études supplémentaires par électrocatalyse, spectro-électrochimie et TD-DFT seront menées à court terme pour déterminer quelle est la nature des complexes de cobalt actifs dans la production de H₂.

L'une des pistes possibles d'amélioration du système **PS1**/[Co(CR)Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A est de remplacer le photosensibilisateur de ruthénium par un photosensibilisateur à base de métaux non-noble comme le cuivre ou par un photosensibilisateur organique, s'affranchissant ainsi de l'utilisation de métaux. Il serait également intéressant de développer de nouveaux catalyseurs à base de métaux non nobles tel que le nickel et le fer, analogues de [Co^{III}(CR)Cl₂]⁺.

Références bibliographique

- [1] P. Du and R. Eisenberg, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6012-6021.
- [2] a) F. Wang, W.-G. Wang, X.-J. Wang, H.-Y. Wang, C.-H. Tung and L.-Z. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3193-3197; b) W. N. Cao, F. Wang, H. Y. Wang, B. Chen, K. Feng, C. H. Tung and L. Z. Wu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8081-8083; c) X. Q. Li, M. Wang, D. H. Zheng, K. Han, J. F. Dong and L. C. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8220-8224.
- [3] a) W. Zhang, J. Hong, J. Zheng, Z. Huang, J. S. Zhou and R. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20680-20683; b) J. Y. Han, W. Zhang, T. H. Zhou, X. Wang and R. Xu, *Rsc Advances* **2012**, *2*, 8293-8296.
- [4] a) G. M. Brown, B. S. Brunshwig, C. Creutz, J. F. Endicott and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1298-1300; b) C. V. Krishnan and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2141-2142; c) C. V. Krishnan, B. S. Brunshwig, C. Creutz and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2005-2015; d) T. M. McCormick, Z. J. Han, D. J. Weinberg, W. W. Brennessel, P. L. Holland and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10660-10666; e) F. Lakadamyali, M. Kato, N. M. Muresan and E. Reisner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9381-9384.
- [5] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238-7266.
- [6] B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3404-3412.
- [7] M. Guttentag, A. Rodenberg, R. Kopelent, B. Probst, C. Buchwalder, M. Brandstätter, P. Hamm and R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 59-64.
- [8] W. M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. L. Tian, X. A. N. Ma, H. Y. Zhou, N. J. DeYonker, T. C. Pham, J. C. Bollinger, D. L. Baker, B. Yan, C. E. Webster and X. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 5941-5944.
- [9] A. H. A. Tinnemans, T. P. M. Koster, D. H. M. W. Thewissen and A. Mackor, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1984**, *103*, 288-295.
- [10] C. F. Leung, Y. Z. Chen, H. Q. Yu, S. M. Yiu, C. C. Ko and T. C. Lau, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 11640-11645.
- [11] C. C. L. McCrory, C. Uyeda and J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3164-3170.
- [12] a) K. M. Long and D. H. Busch, *J. Coord. Chem.* **1974**, *4*, 113-123; b) A. M. Tait, D. H. Busch, J. Wilshire and A. B. P. Lever, *Inorganic Synthesis volume 18* **1978**, 17-22.
- [13] a) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277; b) M. Kirch, J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1345-1384.
- [14] F. Prieto, B. A. Coles and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7442-7447.
- [15] G. N. Schrauzer, E. Deutsch and R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2441-2442.
- [16] C. V. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H. A. Schwarz and N. Sutin, *Isr. J. Chem.* **1982**, *22*, 98-106.
- [17] T. Stoll, M. Gennari, I. Serrano, J. Fortage, J. Chauvin, F. Odobel, M. Rebarz, O. Poizat, M. Sliwa, A. Deronzier and M.-N. Collomb, *Chem. Eur. J.* **2012**, sous presse.
- [18] K. M. Long and D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 505-512.
- [19] L. I. Simandi, Z. Szeverenyi and E. Budozahinyi, *Inorg. Nuc. Chem. Lett.* **1975**, *11*, 11976-11987.
- [20] les TONCat n'ont pas été corrigés ici, car Zhao a montré que PS1 à 0,5 mM dans une solution aqueuse à pH 4 avec un tampon acétate (1 M) et H₂A (0,1 M), produit des quantités de H₂ infimes et négligeables en l'absence de catalyseur.
- [21] a) C. R. Bock, J. A. Connor, A. R. Gutierrez, T. J. Meyer, D. G. Whitten, B. P. Sullivan and J. K. Nagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4815-4824; b) M. A. Haga, E. S. Dodsworth,

- G. Eryavec, P. Seymour and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1901-1906; c) D. Rehm and A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-265.
- [22] C. Creutz, N. Sutin and B. S. Brunschwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1297-1298.
- [23] a) R. Bensasson, C. Salet and V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3722-3724; b) N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Bousie, C. V. Shank and J. K. McCusker, *Science* **1997**, *275*, 54-57; c) J. K. McCusker, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 876-887.
- [24] S. Fukuzumi, T. Kobayashi and T. Suenobu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 728-731.
- [25] B. H. J. Bielski, D. A. Comstock and R. A. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5624-5629.

Conclusion générale

Les premiers systèmes moléculaires photocatalytiques étudiés au cours de ce travail de thèse comprenaient un catalyseur de rhodium à ligands bipyridine et/ou cyclopentadiényle, un complexe de ruthénium comme photosensibilisateur et la triéthanolamine ou l'ascorbate de sodium comme donneurs d'électron sacrificiel. Certains de ces systèmes ont montré des activités catalytiques très élevées sous irradiation dans le domaine du visible avec plus de 1000 cycles catalytiques par molécule de catalyseur : **l'une des meilleures performances jamais décrites à ce jour pour un catalyseur de réduction des protons en milieu purement aqueux**. Les performances de ces systèmes ont pu être encore significativement améliorées grâce au couplage du photosensibilisateur et du catalyseur par une liaison covalente. Ces architectures moléculaires de type dyades et triades montrent en effet une stabilité et des activités catalytiques bien supérieures à celles d'un simple mélange des deux constituants en concentrations équivalentes. Bien qu'ils soient très performants, ils impliquent des complexes à base de métaux nobles. Afin de s'orienter vers des systèmes transférables à l'échelle industrielle, nous avons ensuite utilisé un complexe macrocyclique de cobalt en remplacement des complexes de rhodium. **Une avancée significative dans ce domaine a été obtenue puisque ce complexe, sans métal noble, se révèle encore plus actif et plus stable dans l'eau que les catalyseurs de rhodium précédemment étudiés**. La synthèse de complexes polynucléaires à liaison covalente associant ce catalyseur de cobalt à un photosensibilisateur devrait pouvoir permettre d'améliorer encore les performances de ce système.

Une autre avancée décisive dans ce domaine, et qui est l'objectif affiché d'un projet ANR impliquant notre équipe, consiste à fabriquer une photocathode fonctionnelle par le greffage de ces systèmes moléculaires sur une électrode semi-conductrice de type *p* (l'oxyde de nickel, *i.e.* NiO). Ce projet (appelé HETEROCOP) est coordonné par Fabrice Odobel de l'université de Nantes. Il est important de noter qu'il n'existe à ce jour que très peu de photocathodes basées sur l'utilisation de systèmes moléculaires pour la production d'H₂. Cette conception hétérogène permettra de s'affranchir de donneurs d'électron sacrificiels grâce aux propriétés électroniques du semi-conducteur. Le but à plus long terme est d'aller vers des dispositifs fonctionnels en couplant cette photocathode à une photoanode de type TiO₂ (semi-conducteur de type *n*) fonctionnalisée par un photocatalyseur d'oxydation de l'eau en dioxygène afin de réaliser une cellule photoélectrochimique complète produisant de l'H₂ et de l'O₂ à partir d'eau et d'énergie solaire comme décrit en préambule de ce manuscrit.

Les premiers résultats obtenus dans notre laboratoire, sont très prometteurs. La synthèse puis le greffage de photosensibilisateurs à base de ruthénium ou d'iridium sur des électrodes semi-conductrices de NiO a en effet été réalisé avec succès par le groupe de Nantes. Le test de ces électrodes a été effectué au laboratoire par Marcello Gennari. Elles ont été associées à un catalyseur de réduction de protons (complexes de rhodium ou de cobalt) en solution, par chronoampérométrie couplée à des irradiations dans le visible a conduit à des **photocourants très intenses avec certains catalyseurs (jusqu'à 100 μ A contre 2 μ A en l'absence de catalyseur) traduisant un transfert d'électron photo-induit effectif entre les différents constituants de la photocathode (*i.e.* le NiO, le photosensibilisateur et le catalyseur). Ceci constitue une étape essentielle pour la réalisation d'une photocathode efficace pour la production de H₂. L'acidification du milieu, nécessaire à l'activité catalytique, entraîne cependant une perte importante du photocourant préjudiciable pour la production d'H₂. La raison possible de cette chute du photocourant en présence d'acide est l'accentuation de la courbure de la bande de valence vers les potentiels positifs, induite par la présence de protons à la surface du NiO. De ce fait, le transfert d'électron photo-induit entre le photosensibilisateur et le NiO devient thermodynamiquement défavorable (endergonique) ; ce qui pourrait limiter la cinétique et donc l'efficacité du système.**

Le dernier axe de développement de cette thématique, également abordé au sein d'HETERCOP, est le remplacement des photosensibilisateurs à base de ruthénium ou d'iridium par des complexes de cuivre qui permettrait d'obtenir un dispositif photocatalytique n'utilisant aucun métal noble.

Experimental section

I. Materials and devices

I.1. Materials :

2,2'-bipyridine (bpy, 99%, Aldrich), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dmbpy, 99%, Fluka), 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine (99%, Aldrich), 1,10-phenanthroline (99% Aldrich), 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline disulfonic acid disodium salt (97%, Alfa Aesar), 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline disulfonic acid disodium salt (97%, Aldrich), 2,6-diacetylpyridine (99% Aldrich), 3,3'-diaminodipropylamine (98%, Aldrich) diphenylphosphinobenzene-*m*-sulphonate (dpm, 90%, Fluka), 2-phenylpyridine (ppy, 98%, Aldrich), Co(NO₃)·6H₂O (99%, Aldrich), CoCl₂·6H₂O (98% Fluka), RhCl₃·nH₂O (38% Rh, Acros), IrCl₃·4H₂O (99.9%, Strem), Wilkinson's catalyst [Rh(PPh₃)Cl₃] (99.99%, Aldrich), [Rh(Cp*)Cl₂]₂ (98%, Strem, Cp* = pentamethylcyclopentadienyl), [Ru(bpy)₃]Cl₂ (**PS1**) (99%, Aldrich), [Ru(bpy)₂]Cl₂ (99%, Alfa Aesar), L-ascorbic acid (H₂A, 99%, Acros), sodium L-ascorbate (NaHA, 99%, Acros), triethanolamine (TEOA, 99%, Riedel-de-Haën), acetonitrile (CH₃CN, Rathburn, HPLC grade), N-N-dimethylformamide (DMF, Acros, extra dry), tetra-n-butyl-ammonium perchlorate ([Bu₄N]ClO₄, 99% Fluka) and reference gas (1% and 5% H₂ in N₂, Air Liquide) were purchased from commercial suppliers. All reagents and solvents were used as received. Purification of water (15.0 MΩ.cm, 24°C) was performed with a milli-Q system (Purelab option, Elga).

I.2. Devices :

I.2.a. Elemental analyses

Elemental analyses were carried out with a C, H, N analyzer (SCA, CNRS).

I.2.b. Mass spectroscopy

The electrospray ionisation mass spectrometry (ESI-MS) analyses were performed on a Bruker Esquire 3000 Plus ion trap spectrometer equipped with an electrospray ion source (ESI). The sample was analyzed in positive ionization mode by direct perfusion in the ESI-MS interface (ESI capillary voltage = 2kV, sampling cone voltage = 40 V).

I.2.c. UV-visible absorption spectroscopy

UV-visible experiments were performed on a Variant Cary 300. The cells dimension (*i.e.* optical path length) has been chosen to obtain an absorption in the range of the linearity of Beer-Lambert law.

I.2.d. Electrochemistry

The electrochemical measurements were run under an argon atmosphere at room temperature. When CH₃CN or DMF were used as solvent, the electrochemical measurements were performed in a dry-glove box. Cyclic voltammetry experiments were performed using an EG&G model 173 potentiostat/galvanostat equipped with a PAR model universal programmer

and a PAR model 179 digital coulometer. A standard three-electrode electrochemical cell was used. Potentials were referred to an Ag/0.01 M AgNO₃ reference electrode in CH₃CN + 0.1 M [Bu₄N]ClO₄ and to an aqueous Ag/AgCl (3.0 M KCl) reference electrode in H₂O + 0.1 M LiCl (for aqueous solutions, a phosphate buffer at pH 8 was used). Potentials referred to Ag/AgNO₃ system can be converted to the ferrocene/ferricinium couple by subtracting 87 mV, to the saturated calomel electrode (SCE) by adding 298 mV or to the normal hydrogen electrode (NHE) by adding 548 mV. Potentials referred to Ag/AgCl (3.0 M KCl) system can be converted to SCE electrode by subtracting 32 mV or to NHE electrode by adding 210 mV. The working electrode, polished with 2 μm diamond paste (Mecaprex Presi), was a carbon vitreous disk : 3 mm in diameter for cyclic voltammetry, 2 mm in diameter for rotating disk electrode experiments (E_{pa}, anodic peak potential; E_{pc}, cathodic peak potential; E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2; ΔE_p = E_{pa} - E_{pc}). The auxiliary electrode was a Pt wire in CH₃CN + 0.1 M [Bu₄N]ClO₄ or a Pt wire in H₂O + 0.1 M LiCl.

I.2.e. Gas chromatography

Gas chromatography measures were performed on a Perkin Elmer Autosystem XL gas chromatographer equipped with a 5 Å molecular sieve column (oven temperature 303 K) and a thermal conductivity detector (TCD) using argon as gas carrier. Prior to each experiment, GC/TCD calibration has been done by using two samples of reference gas (1% and 5% H₂ in N₂).

II. Hydrogen production

II.1. *General procedure for photogeneration of hydrogen:*

A schlenk tube (total volume = 30.1 mL; head space volume = 25.0 mL) was charged with water (5 mL), a magnetic stirrer volume (V < 0.1 mL) and the appropriate photosensitizer and catalyst as defined for each set of experiment. The solution was stirred until the complete dissolution of photosensitizer and catalyst. The concentrations of photosensitizer and catalyst were adjusted from UV measurements. For the lowest catalyst concentration of 1 × 10⁻⁶ M, a 5 cm path-length cell was used. Before irradiation experiments, the schlenk tube was covered with black foil to protect the solution from light. For an initial pH 4, ascorbic acid (484 mg, 0.55 M) and sodium ascorbate (544 mg, 0.55 M) were added to the solution. The other pHs were obtained by adjusting the relative concentrations of H₂A and NaHA, taking into account that the sum of concentrations of H₂A and NaHA is equal to 1.1 M. When TEOA (0.42 M) was used instead of NaHA as sacrificial donor, pH was adjusted to 7.0 by addition of H₂SO₄

to the catalytic solution. The schlenk tube was sealed with a rubber septum and the solution was degassed about 45 minutes by nitrogen bubbling. Continuous irradiation was performed at 298 K with a xenon lamp (400 W, Osram lamp) which was placed at 35 cm from the sample and equipped with a 400-700 nm large band filter. The samples were stirred with magnetic stir bar during irradiation.

II.2. Mercury poisoning

Mercury poisoning test was performed by adding a drop of mercury in a photocatalytic aqueous solution containing $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**PS 1**), $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**1**) at various relative concentrations, H_2A (0.55 M) and NaHA (0.55 M) at pH 4.0. This mixture was stirred and degassed by nitrogen bubbling during 45 min. Then the sample was irradiated and analysed under the same conditions as the classical photocatalysis experiment.

II.3. Calculation details for H_2 production.

The number of moles (n_{H_2}) and the volume (V_{H_2}) of produced hydrogen was calculated according to the following Equations 1 and 2, respectively:

$$n_{\text{H}_2}(\text{mol}) = \frac{\text{Detected peak area}}{\text{Calibration peak area}} \times 0.01 \times \frac{\text{Headspace volume [L]}}{24.5 [\text{L mol}^{-1}]} \quad (1)$$

$$V_{\text{H}_2}(\text{L}) = \frac{\text{Detected peak area}}{\text{Calibration peak area}} \times 0.01 \times \text{Headspace volume [L]} \quad (2)$$

Where 0.01 is the reference percentage of H_2 in N_2 (corresponding to 1% of H_2 in N_2) which is linked to the calibration pick area, 24.5 L mol^{-1} is the molar volume of an ideal gas at a temperature of 298.15 K and pressure of 101325 Pa. Except for the experiment performed with **PS1** (at $5 \times 10^{-4} \text{ M}$) and **1** (at $1 \times 10^{-4} \text{ M}$) that produces about 2.9 mL of hydrogen, for the other experiments, the overpressure in the schlenk tube (headspace volume 25 mL) due to the produced hydrogen was regarded as negligible, since the total amount of produced hydrogen didn't exceed 1 mL and the total volume extracted for the measure of produced H_2 was around 500 μL . For the low concentration experiments ($[\text{1}] < 5 \times 10^{-6} \text{ M}$) a smaller schlenk (headspace volume 7,2 mL) was used.

The turnover number related to the catalyst (TON_{Cat}) was calculated according to the following Equation 3:

$$\text{TON}_{\text{Cat}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{Cat}}} \quad (3)$$

Where n_{H_2} is the number of moles of produced hydrogen, n_{Cat} is the number of moles of catalyst initially present in solution. We consider that one mole of catalyst permits to give 1 mole of H_2 .

The turnover number related to the photosensitizer (TON_{PS}) was calculated according to the following Equation 4:

$$\text{TON}_{\text{PS}} = \frac{2 \times n_{\text{H}_2}}{n_{\text{PS}}} \quad (4)$$

Where n_{PS} is the number of moles of photosensitizer initially present in solution. We consider that two moles of photosensitizer permit to give 1 mole of H_2 .

For all experiments, the TON's were calculated after the H_2 evolution stopped (between 5 and 25 hours).

The initial turnover frequency related to the catalyst (TOF_{Cat}) was calculated according to the following Equation 5:

$$TOF_{Cat} = \frac{n_{H_2}(20 \text{ min})}{n_{Cat}} \times 3 = TON_{Cat}(20 \text{ min}) \times 3 = TON_{Cat}/h \quad (5)$$

TOF_{Cat} was calculated within the first 20 min of the photocatalysis, when the regime of the photocatalytic system is stationary (*i.e.* when the photocatalytic activity in function of time ($TON_{Cat} = f(t)$) is represented by a straight line). Thus in the Equation 5, $n_{H_2}(20 \text{ min})$ and $TON_{Cat}(20 \text{ min})$ are respectively the number of mole of produced hydrogen and the turnover number of the photocatalytic system during the first 20 min of the photocatalysis.

II.4. Determination of quantum yield of H_2 production.

Quantum yields of the photocatalytic hydrogen evolution (ϕ) were determined under photo-irradiation of a laser diode ($\lambda = 445 \text{ nm}$, $P = 20 \text{ mW}$, Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co, Model N°LD-WL206) at 298 K. The solutions containing different concentrations of $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (**PS1**) ($1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ range) and $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]Cl$ (**1**) ($1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ range), in presence of H_2A (0.55 M) and NaHA (0.55 M) in H_2O (pH = 4), were prepared and stored in the dark. For each measurement, a 2.5 mL aliquot of each solution was put in a sealed quartz cell (1 cm path length) and degassed with N_2 for 20 min in the dark before irradiation. The samples were placed at a distance of 30 cm from the light source (laser diode 445 nm, 20 mW), and continuous irradiation was performed during different time intervals (6 - 36 min range). Note that one sample was prepared (as described above) for each point of each kinetic traces of H_2 -evolving photocatalytical reactions at various concentrations of $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (**PS1**) and $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]Cl$ (**1**) (Figure 1). The hydrogen production was monitored by injection of 100 μL of the headspace of the cuvette (headspace volume, *i.e.* $V_{gas} = 2.1 \text{ mL}$) in the gas chromatograph (*vide supra*).

The same procedure was used to determine the quantum yield of H_2 production for **PS1-1** ($0,46 \times 10^{-5} \text{ M}$) and **PS1-1-PS1** ($0,46 \times 10^{-5} \text{ M}$)

The TONs of catalyst and photosensitizer of each experiment were calculated by using the Equations 3-4 and reported in the Table 1 to Table 5. ϕ were determined using the initial catalytic rates, by applying Equation 6.

$$\phi(\%) = \frac{2 \times n_{H_2}}{\text{photons abs.}} \times 100 = \frac{2 \times n_{H_2}/\text{time}}{\text{photons abs./time}} \times 100 \quad (6)$$

Where n_{H_2}/time (mol min^{-1}) is obtained from the slope of the linear plot of n_{H_2} (number of moles of H_2 formed) as a function of time (Figure 2, and photons abs./time is the number of moles of photons absorbed by the sample per minute (einstein min^{-1}) and is obtained from Equation 7.

$$\text{photons abs./time} = \phi_p(1 - 10^{-\varepsilon_{PS} \times l \times C_{PS}}) \quad (7)$$

Where ϕ_p (einstein min^{-1}) is the photon flux of the laser diode, ε_{PS} and C_{PS} are respectively the extinction coefficient ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) and the molar concentration (mol L^{-1}) of the photosensitizer, and l is the path length of the cell (1 cm).

The photon flux of the laser diode (ϕ_p) was determined by a standard method^[1] using a ferrioxalate actinometer (potassium ferrioxalate, $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ in H_2O as explained below. This method is based on the generation of Fe^{2+} ion by photoreduction of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ and the determination of the amount of Fe^{2+} ion is realized spectrophotometrically by the formation of $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ by complexing Fe^{2+} with 1,10-phenanthroline (also called phen). Note that $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ exhibits a strong absorption at 510 nm. 2.8 mL (V_1) aliquot of the actinometer solution (0.150 M $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 0.05 M H_2SO_4), freshly prepared in the dark, was transferred in the dark into the cell used for photocatalytic hydrogen evolution. The cell was irradiated for 20 s with stirring, under the same experimental conditions of those of the photocatalytic experiments, and stirred for 2 min in the dark. After that, a 24 μL (V_2) aliquot of the irradiated solution was transferred into a flask along with 48 μL of a 0.01 M aqueous solution of 1,10-phenanthroline and with 300 μL of a $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ buffer (pH 3.5, 0.01 M CH_3COONa , 0.178 M CH_3COOH). The volume of the sample solution was brought to 4 mL (V_3) with water and this sample was allowed to react in the dark for 1 h in order to have a complete complexation of Fe^{2+} by 1,10-phenanthroline ligand. The irradiation of the actinometer solution was continued at 20 s time intervals, repeating the procedure described above. A reference sample is prepared in the same way from a solution of $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ which was not irradiated. This reference sample allows to control the presence or not of Fe^{2+} in the actinometer solution without irradiation. All samples were analyzed using electronic absorption spectroscopy to determine the $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ complex concentration. The spectra were evaluated at 510 nm in 1 cm cells. The number of moles of photogenerated Fe^{2+} was determined for each sample using Equation 8:

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{V_1 \times V_3}{V_2} \times \frac{\Delta A}{\varepsilon \times l} \quad (8)$$

Where V_1 is the photolysis volume (2.8 mL), V_2 is the volume of irradiated solution used for analysis (24 μL), V_3 is the volume to which V_2 was diluted (4 mL), ΔA is the difference between the absorbance of the analyzed solution after photolysis and the absorbance of the dark control solution at 510 nm, l is the path length of the cell used for analysis (1 cm) and ε is the molar extinction coefficient of $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ at 510 nm ($1.11 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). The photon flux ϕ_p (einstein min^{-1}) into the sample cell was obtained by applying Equation 9:

$$\phi_p = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}/t}{\phi_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (9)$$

Where $n_{\text{Fe}^{2+}}/t$ (mol min^{-1}) represents the slope of the linear plot of $n_{\text{Fe}^{2+}}$ as a function of time (Figure 1), and $\phi_{\text{Fe}^{2+}}$ is the quantum yield of formation of Fe^{2+} (which is equal to 1.01 at 436 nm). ϕ_p was determined to be 3.95×10^{-6} einstein min^{-1} (corresponding to 2.38×10^{18} photons min^{-1}).

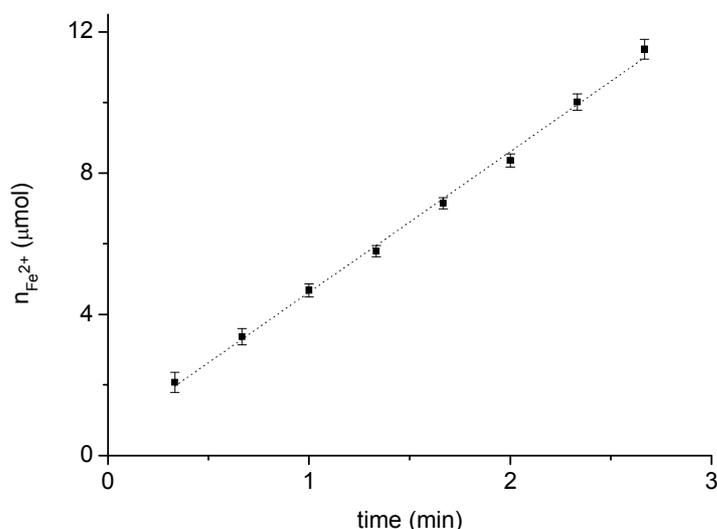


Figure 1 : Linear plot of $n_{Fe^{2+}}$, formed by photolysis of the actinometer solution, vs time (95% confidential intervals are shown). The slope value allows to determine the photon flux (ϕ_p) into the sample cell.

II.4.a. Results for PS1/1 mixtures

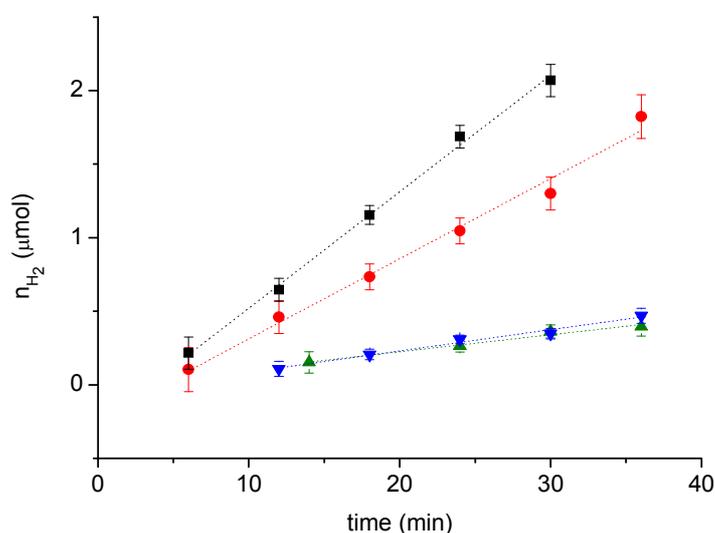


Figure 2 : Photocatalytic hydrogen production (n_{H_2} , number of mole of H_2), as a function of time, from a deaerated water solution (2.5 mL) containing $H_2A/NaHA$ (0.55 M/0.55 M) (pH 4.0) and various concentrations of $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (PS1) and $[Rh(dmbpy)_2Cl_2]Cl$ (1) (PS1/1: \bullet 1×10^{-4} M/ 1.05×10^{-4} M; \blacksquare 1×10^{-4} M/ 1×10^{-5} M; \blacktriangle 1×10^{-4} M/ 1×10^{-6} M; \blacktriangledown 1×10^{-5} M/ 1×10^{-5} M, 95% confidential intervals are shown); under irradiation at 445 nm. The corresponding kinetic data are reported in Tables 1-4. Initial catalytic rates and quantum yields of H_2 production (ϕ) are obtained from these plots (Table 5).

Table 1 : Short-timescale kinetic data for H₂-evolving photoreactions in water are reported (2.5 mL of 0.55 M : 0.55 M sol of L-ascorbic acid : sodium L-ascorbate, 100 μM [Ru(bpy)₃]Cl₂, 1 μM [Rh(dmbpy)₂Cl₂]Cl, 445 nm, 20 mW).

time (min)	mol H ₂ (10 ⁻⁷ mol)	Ru TON*	Rh TON**
14	1.52	1.2	61
24	2.64	2.1	105
30	3.62	2.9	145
36	3.96	3.2	158

Table 2 : Short-timescale kinetic data for H₂-evolving photoreactions in water are reported (2.5 mL of 0.55 M : 0.55 M sol of L-ascorbic acid : sodium L-ascorbate, 100 μM [Ru(bpy)₃]Cl₂, 100 μM [Rh(dmbpy)₂Cl₂]Cl, 445 nm, 20 mW).

time (min)	mol H ₂ (10 ⁻⁷ mol)	Ru TON*	Rh TON**
6	1.03	0.8	0.4
12	4.60	3.7	1.7
18	7.33	5.8	2.8
24	10.46	8.3	4.0
30	13.00	10.4	5.0
36	18.24	14.6	7.0

Table 3 : Short-timescale kinetic data for H₂-evolving photoreactions in water are reported (2.5 mL of 0.55 M : 0.55 M sol of L-ascorbic acid : sodium L-ascorbate, 100 μM [Ru(bpy)₃]Cl₂, 10 μM [Rh(dmbpy)₂Cl₂]Cl, 445 nm, 20 mW).

time (min)	mol H ₂ (10 ⁻⁷ mol)	Ru TON*	Rh TON**
6	2.15	1.7	8.6
12	6.45	5.2	25.8
18	11.54	9.2	46.1
24	16.87	13.5	67.4
30	20.68	16.5	82.6

Table 4 : Short-timescale kinetic data for H₂-evolving photoreactions in water are reported (2.5 mL of 0.55 M : 0.55 M sol of L-ascorbic acid : sodium L-ascorbate, 10 μM [Ru(bpy)₃]Cl₂, 10 μM [Rh(dmbpy)₂Cl₂]Cl, 445 nm, 20 mW).

time (min)	mol H ₂ (10 ⁻⁷ mol)	Ru TON*	Rh TON**
12	1.08	8.6	4.3
18	2.05	16.4	8.2
24	3.08	24.6	12.3
30	3.47	27.7	13.9
36	4.69	37.5	18.7

Table 5 : Max catalytic rates and quantum yields for varying concentrations of [Ru(bpy)₃]Cl₂ and [Rh(dmbpy)₂Cl₂]Cl in H₂-evolving photoreactions (2.5 mL of 0.55 M : 0.55 M sol of L-ascorbic acid : sodium L-ascorbate in water, 445 nm, 20 mW, ~40 min) are reported.

Ru conc (μM)	Rh conc (μM)	Ru max rate (TON*/h)	Rh max rate (TON**/h)	QY%
100	1	2.8	277.9	0.6
100	105	13.0	12.5	2.9
100	10	19.0	189.7	4.2
10	10	34.5	34.6	2.6

*TON calculated as 2.mol H₂ / mol Ru

**TON calculated as mol H₂ / mol Rh

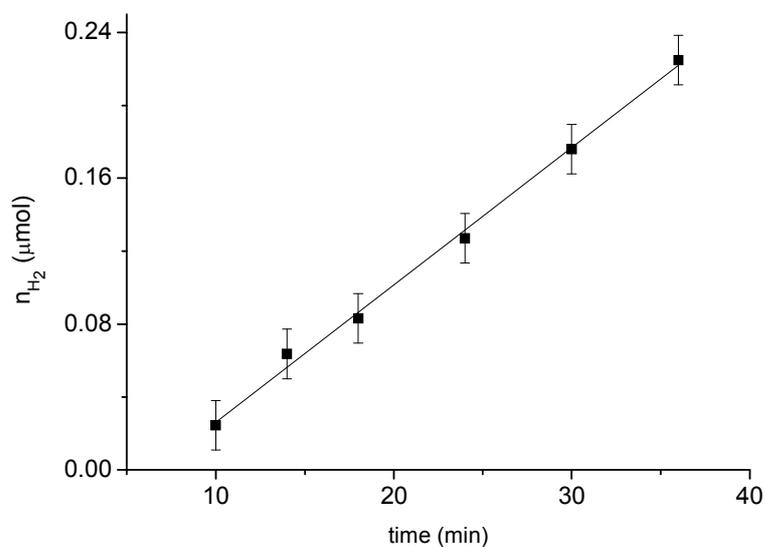
II.4.b. Results for PS1-1

Figure 3: Short-time scale experimental and linear-fitting kinetic trace for H_2 -evolving photocatalytical reaction in water (2.5 mL solution of 0.46×10^{-5} M **PS1-1**, 0.55 M/0.55 M $H_2A/NaHA$, $\lambda = 445$ nm, 95% confidential intervals are shown). The corresponding kinetic data are reported in Table 6. Initial catalytic rate and quantum yield (ϕ) are obtained from these plots.

Table 6 : Short-time scale kinetic data for H_2 -evolving photocatalytical reaction in water (2.5 mL solution of 0.46×10^{-5} M **PS1-1**, 0.55 M/0.55 M $H_2A/NaHA$, $\lambda = 445$ nm).

time (min)	n_{H_2} (10^{-7} mol)	TON_{Cat}
10	0.60	2.1
14	1.55	5.5
18	2.03	7.1
24	3.11	10.9
30	3.03	15.1
36	3.96	19.3

Quantum Yield : $\phi\% = 2.6$

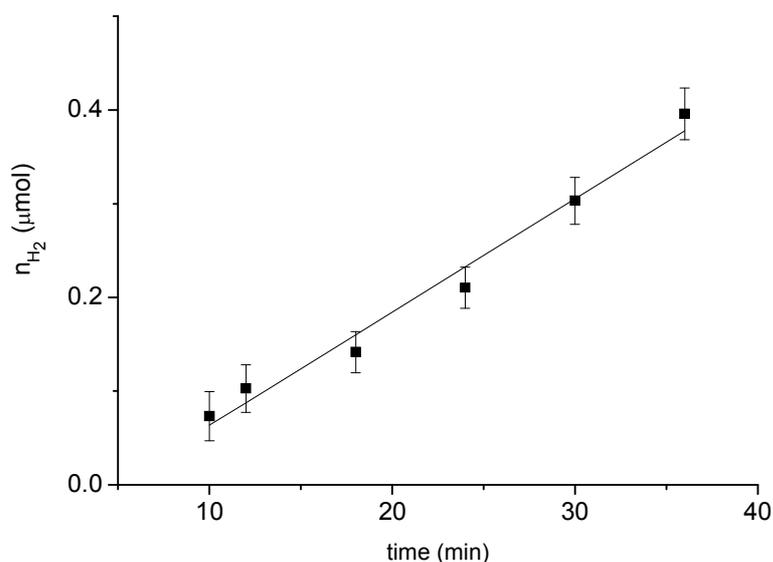
II.4.c. Results for PS1-1-PS1

Figure 4 : Short-time scale experimental and linear-fitting kinetic trace for H_2 -evolving photocatalytical reaction in water (2.5 mL of a 0.46×10^{-5} M solution of **PS1-1-PS1**, 0.55 M/0.55 M $H_2A/NaHA$, $\lambda = 445$ nm, 95% confidential intervals are shown). The corresponding kinetic data are reported in Table 7. Initial catalytic rate and quantum yield (ϕ) are obtained from these plots.

Table 7 : Short-time scale kinetic data for H_2 -evolving photocatalytical reaction in water (2.5 mL of a 0.46×10^{-5} M solution of **PS1-1-PS1**, 0.55 M/0.55 M $H_2A/NaHA$, $\lambda = 445$ nm).

time (min)	n_{H_2} (10^{-7} mol)	TON_{Cat}
10	0.73	6.4
12	1.03	9.0
18	1.42	12.4
24	2.10	18.4
30	3.03	26.6
36	3.96	34.7

Quantum Yield $\phi\% = 2.1$

III. Photophysic

III.1. Quenching driving forces

The driving forces of reductive and oxidative quenchings of **PS1*** (Equations 1 and 2, respectively, see chapter 3) in water were calculated from the Rehm-Weller equations^[2] 10 and 11, respectively:

$$\Delta G_{red} = e[E_{1/2}(\text{HA}^\cdot/\text{HA}^-) - E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}})] - E_{00}(\text{Ru}^{\text{II}*}) + w_p - w_r \quad (10)$$

$$\Delta G_{ox} = e[E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) - E_{1/2}(\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}})] - E_{00}(\text{Ru}^{\text{II}*}) + w_p - w_r \quad (11)$$

where $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}})$ and $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}})$ are respectively the reduction and oxidation potentials of **PS1**, $E_{1/2}(\text{HA}^\cdot/\text{HA}^-)$ is the oxidation potential of ascorbate salt, $E_{1/2}(\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}})$ is the reduction potential of **1**, $E_{00}(\text{Ru}^{\text{II}*})$ (2.10 eV) is energy level of the triplet excited state of **PS1** (³MLCT), w_p and w_r are the work terms (or the electrostatic energies) required to bring together the products ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+ + \text{HA}^\cdot$ or $2[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+ + 2\text{Cl}^-$) and the reactants ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*} + \text{HA}^-$ or $2[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+*} + [\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$) at the separation distance in the encounter complex. For the estimation of ΔG_{red} and ΔG_{ox} , these electrostatic energies are neglected due to the fact these values are often clearly inferior to 0.05 eV.^[2] All redox potentials are taken in water.

Using the Equations 10 and 11, ΔG_{red} and ΔG_{ox} were respectively estimated at -0.30 eV and -0.28 eV in aqueous solution.

III.2. Nanosecond transient absorption spectroscopy

For the rhodium and the ruthenium/rhodium complexes nanosecond transient absorption experiments were performed in the group of Olivier Poizat, University of Lilles, using a laser flash photolysis apparatus. Excitation pulses (460 nm, fwhm 4 ns, 1 mJ, 0.5 Hz) were provided by a 10-Hz Nd:YAG laser (Continuum Surelite II) coupled to an OPO (Continuum Panther EX OPO) and SH05 shutter (Thorlabs). The probe light was provided by a pulsed Xe lamp (XBO 150W/CR OFR, OSRAM). The transmitted light was dispersed by a monochromator (Horiba Jobin-Yvon, iHR320) and analysed with a photomultiplier (R1477-06, Hamamatsu) coupled to a digital oscilloscope (LeCroy 454, 500 MHz). Synchronization of excitation pulses and acquisition time was secured with PCI-6602 8 Channel counter/timer (National Instruments). The experiment was controlled by a home made software written in LabView environment. The recorded traces were averaged for several pulses and repeated for different wavelengths to reconstruct the spectra afterward. The deconvolutions of the individual decays with experimentally measured instrument response function (IRF) lead to 4 ns time resolution. Single wavelengths as well as global analyses of the transient absorption data were performed using Igor Pro 6.20. Samples were prepared in a glove box under argon atmosphere within a quartz cell (cell width = 10 x 10 mm²) in an aqueous solution at pH 4.0

For $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]^+$ nanosecond transient absorption experiments were performed on a Nanobio tray (University Joseph Fourier Grenoble 1) assembly using an Edinburgh Instruments device (LP920-KS). Excitation pulses were provided by a 10-Hz Nd:YAG laser (Quantel Brilliant) coupled to a frequency doubler and a frequency tripler, the selected wavelength was 355 nm. The probe light was provided by a pulsed Xe lamp (Spectro-Physico). The detection was achieved by using a photomultiplier (Hamamatsu R928) coupled to a monochromator. The experiment was controlled by computer using an Edinburgh Instruments software. Samples were prepared in a glove box under argon atmosphere within a quartz cell (cell width = $10 \times 10 \text{ mm}^2$) in an aqueous solution at pH 4.0

IV. Synthesis

$[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]\text{PF}_6$,^[3] $[\text{RhCp}^*(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]^+$,^[4] $[\text{Rh}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}_2]^+$,^[5] $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)_2$ ^[6] (L2 = 1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridinyl)]ethane), L2 ligand^[7], $[\{(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dpp})\}_2\text{RhCl}_2](\text{PF}_6)_5$,^[8] $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{dpm})_3\text{Cl}]$ (**2**),^[9] $[\text{Rh}(\text{bpy})(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ (**3**),^[10] $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}$ (**PS2**),^[11] $[\text{Ru}(\text{dmbpy})_3]\text{Cl}_2$ (**PS3**),^[12] $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (**PS4**),^[13] $[\text{Ru}(\text{phen}(\text{PhSO}_3\text{Na})_2)_3]\text{Cl}_2$ (**PS5**)^[14], $[\text{CoBr}_2\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}]$,^[15] $[\text{Co}(\text{CR})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ^[16] were synthesized according to the literature procedures. (N[^]N = diimine ligand ; dpp = 2,3-bis-2-pyridylpyrazine)

Synthesis of $[\text{RhCp}^(\text{esterbpy})\text{H}_2\text{O}]\text{PF}_6$.* To a concentrated solution of $[\text{RhCp}^*(\text{esterbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ in CH_3CN , two equivalents of AgPF_6 were added and a AgCl precipitate is immediately formed. The solid was removed by filtration on celite and then the solvent was evaporated under vacuum. The crude product was redissolved in CH_3CN , precipitated by diethyl ether addition, filtered and then washed several times with diethyl ether and cold water.

Synthesis of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dmbpy})]\text{Cl}_2$ the complex was synthesized following the same procedure than $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)_2$ ^[6] and by replacing the L2 ligand by the 4,4'-bis-dimethyl-2,2'-bipyridine.

Synthesis of $[\text{Rh}(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$. A solution of $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (38% Rh, 95.4 mg, 0.352 mmol) in $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_3\text{CN}$ (3 : 15 mL) was heated to reflux. After 5 min, a hot solution of dmbpy (65 mg, 0.353 mmol) in CH_3CN (15 mL) was added to it. After 40 min, the solvents were removed in vacuo, and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, preparation in CH_2Cl_2 , eluent: CH_3CN). The product was recrystallized from CH_3OH and dried in vacuo (80 mg, 0.184 mmol, yield: 52 %). ESI-MS ($5 \cdot 10^{-5}$ M in CH_3CN , negative ionization): m/z (I%) 428.7 (100) $[\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}_4]^-$, 820.7 (25) $[\text{Rh}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_7]^-$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Rh}$ (434.56): C, 38.69; H, 3.48; N, 9.67. Found: C, 38.54; H, 3.78; N, 9.61.

Synthesis of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})\text{Rh}(\text{dmbpy})\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$. A mixture of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})](\text{PF}_6)_2$ (50 mg, 0.047 mmol) and $[\text{Rh}(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ (20 mg, 0.046 mmol) in ethanol : water 1:1 (30 mL) was refluxed for 1 h 30 min. The solvents were removed in vacuo, and the crude product was redissolved in CH_3CN (3-4 mL). It was precipitated as a PF_6 salt by addition of a saturated aqueous solution of KPF_6 . The product was washed with water (2-3 mL), redissolved in

CH₃CN (3-4 mL), and precipitated by addition of diethyl ether. The resulting red powder was filtered and dried (60 mg, 0.036 mmol, yield: 78 %). MS ($5 \cdot 10^{-5}$ M in CH₃CN, positive ionization): *m/z* (I%) 379.7 (84) [Ru(bpy)₂(L2)Rh(dmbpy)Cl₂]³⁺, 641.0 (100) [Ru(bpy)₂(L2)Rh(dmbpy)Cl₂](PF₆)²⁺, 1426.1 (19) [Ru(bpy)₂(L2)Rh(dmbpy)Cl₂](PF₆)₂⁺. Anal. Calcd. for C₅₆H₅₀N₁₀RuRhCl₂P₃F₁₈·4H₂O (1644.91): C, 40.89; H, 3.55; N, 8.51; Found: C, 40.69; H, 3.35; N, 8.60.

Synthesis of [Ru(bpy)₂(L2)Rh(Cp)Cl](PF₆)₃.* A mixture of [Ru(bpy)₂(L2)](PF₆)₂ (50 mg, 0.047 mmol) and [Rh₂Cp*₂Cl₂]Cl₂ (14.5 mg, 0.023 mmol) in ethanol : water 1:1 (30 mL) was refluxed for 1 h 30 min. The solvents were removed in vacuo, and the crude product was redissolved in CH₃CN (3-4 mL). It was precipitated as a PF₆ salt by addition of a saturated aqueous solution of KPF₆. The product was washed with cold water (2-3 mL), redissolved in CH₃CN (3-4 mL), and precipitated by addition of diethyl ether. The resulting red powder was filtered and dried (54 mg, 0.038 mmol, yield: 81 %).

Synthesis of [(Ru(bpy)₂(L2))₂RhCl₂](PF₆)₅. A mixture of [Ru(bpy)₂(L2)](PF₆)₂ (50.0 mg, 0.047 mmol) and RhCl₃·xH₂O (38% Rh, 6.2 mg, 0.023 mmol) in ethanol : water 1:1 (30 ml) was refluxed for 1h 30min. The solvents were removed in vacuo, and the crude product was redissolved in CH₃CN (3-4 ml). It was precipitated as the hexafluorophosphate salt by addition of an excess of a saturated aqueous solution of KPF₆. The product was washed with water (2-3 ml), redissolved in CH₃CN (3-4 ml), and precipitated by addition of diethyl ether. The resulting red powder was filtered and dried (47.0 mg, 0.019 mmol, 83%). ESI-MS ($5 \cdot 10^{-5}$ M in CH₃CN, *m/z*, I%): 346.6, 75 [(Ru(bpy)₂(L2))₂RhCl₂]⁵⁺; 469.7, 100 [(Ru(bpy)₂(L2))₂RhCl₂](PF₆)⁴⁺; 674.4, 70 [(Ru(bpy)₂(L2))₂RhCl₂](PF₆)₂³⁺; 1085.2, 40 [(Ru(bpy)₂(L2))₂RhCl₂](PF₆)₃²⁺. Anal. Calcd. for C₈₈H₇₆N₁₆Ru₂RhCl₂P₅F₃₀·6H₂O (2566.54): C, 41.18; H, 3.46; N, 8.73; Found: C, 41.38; H, 3.58; N, 8.41.

Cristal structure of [Rh(dmbpy)(CH₃CN)Cl₃] was obtain by slow pentane diffusion into a concentrated CH₃CN solution of the complexe.

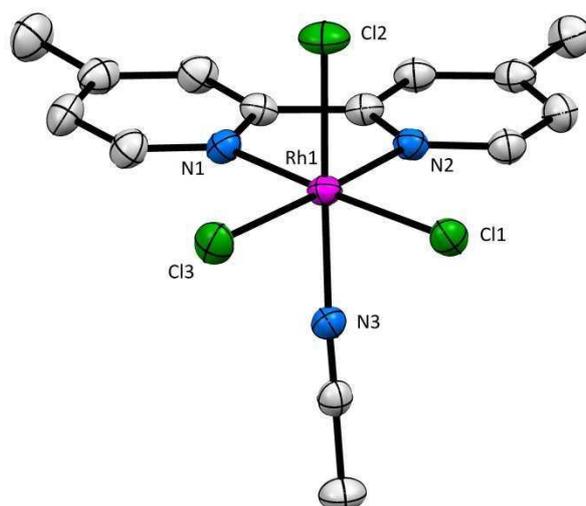


Figure 5 : Ortep drawing of [Rh(dmbpy)(CH₃CN)Cl₃] with thermal ellipsoids at the 50% probability level (hydrogen atoms are omitted for clarity).

Table 8 : Summary of X-ray crystallographic data for [Rh(dmbpy)(CH₃CN)Cl₃].

Empirical formula	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₃ N ₃ Rh
Formula weight	434.56
Colour, habit	Yellow, platelet
Crystal size, mm	0.39x0.32x0.17
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P 21 21 21</i>
<i>a</i> , Å	7.345(1)
<i>b</i> , Å	14.696(5)
<i>c</i> , Å	15.505(6)
α deg.	90.00
β, deg.	90.00
γ, deg.	90.00
<i>V</i> , Å ³	1673.6(9)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> , K	200
ρ (calc), Mg/m ³	1.724
μ, mm ⁻¹	1.491
θ range, deg.	3.0 to 23.7
No. of rflcn/obsv	24058 / 4858
GooF	1.445
<i>R</i> 1	0.0200
<i>wR</i> 2	0.0335

Table 9 : Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Rh(dmbpy)(CH₃CN)Cl₃].

Rh(1)-N(1)	2.023(3)	N(1)-Rh(1)-Cl(3)	94.67(8)
Rh(1)-N(2)	2.023(3)	N(2)-Rh(1)-N(3)	89.3(1)
Rh(1)-N(3)	2.014(3)	N(2)-Rh(1)-Cl(1)	96.02(8)
Rh(1)-Cl(1)	2.3416(8)	N(2)-Rh(1)-Cl(2)	89.04(8)
Rh(1)-Cl(2)	2.3080(9)	N(2)-Rh(1)-Cl(3)	174.80(8)
Rh(1)-Cl(3)	2.3229(9)	N(3)-Rh(1)-Cl(1)	87.89(8)
		N(3)-Rh(1)-Cl(2)	178.28(9)
N(1)-Rh(1)-N(2)	80.3(1)	N(3)-Rh(1)-Cl(3)	89.61(8)
N(1)-Rh(1)-N(3)	92.5(1)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	91.68(3)
N(1)-Rh(1)-Cl(1)	176.29(8)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(3)	89.03(3)
N(1)-Rh(1)-Cl(2)	87.84(8)	Cl(2)-Rh(1)-Cl(3)	92.05(4)

Bibliographic references

- [1] a) C. A. Parker, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1953**, *220*, 104-116; b) J. F. Rabek in *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics, Vol.* John Wiley and Sons Ltd., New York, **1982**, p. 937; c) H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky and R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2105-2146.
- [2] a) C. R. Bock, J. A. Connor, A. R. Gutierrez, T. J. Meyer, D. G. Whitten, B. P. Sullivan and J. K. Nagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4815-4824; b) M. A. Haga, E. S. Dodsworth, G. Eryavec, P. Seymour and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1901-1906; c) D. Rehm and A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-265.
- [3] Y.-R. Hong and C. B. Gorman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9019-9025.
- [4] U. Kölle and M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 567-570.
- [5] I. M. F. De Oliveira, J. C. Moutet and N. Vlachopoulos, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *291*, 243-249.
- [6] F. Lafolet, J. Chauvin, M. Collomb, A. Deronzier, H. Laguitton-Pasquier, J. C. Lepretre, J. C. Vial and B. Brasme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2520-2527.
- [7] S. Ferrere and C. M. Elliott, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5818-5824.
- [8] S. M. Molnar, G. E. Jensen, L. M. Vogler, S. W. Jones, L. Laverman, J. S. Bridgewater, M. M. Richter and K. J. Brewer, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *80*, 315-322.
- [9] A. F. Borowski, D. J. Colehamilton and G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 137-144.
- [10] S. Fukuzumi, T. Kobayashi and T. Suenobu, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 827-834.
- [11] M. Mauro, K. C. Schuermann, R. Pretot, A. Hafner, P. Mercandelli, A. Sironi and L. De Cola, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 1222-1226.
- [12] C. M. Elliott and E. J. Hershenhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7519-7526.
- [13] G. A. Crosby and W. H. Elfring, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2206-2211.
- [14] D. García-Fresnadillo and G. Orellana, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2708-2730.
- [15] a) E. Uhlig and F. M., *Zeitsch. für Anorg. und Aligem. Chemie* **1966**, *343*, 299; b) G. Costa, G. Mestroni and E. de Savorgnani, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 323-328.
- [16] a) M. Kobayashi, S. Masaoka and K. Sakai, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 196-203; b) P. A. Marnot, R. Ruppert and J. P. Sauvage, *New J. Chem.* **1981**, *5*, 543; c) C. F. Leung, Y. Z. Chen, H. Q. Yu, S. M. Yiu, C. C. Ko and T. C. Lau, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 11640-11645.

Résumé :

Ce mémoire de thèse est consacré à la mise au point, l'optimisation et l'étude de différents systèmes moléculaires photocatalytiques de réduction des protons aussi bien en solvant organique, qu'en solvant purement aqueux.

Des complexes polypyridiniques de rhodium et de cobalt ont, tout d'abord, été étudiés par électrochimie en solvant, organique en présence d'une source de protons afin d'évaluer leurs potentiels catalytiques. Ils ont ensuite été associés au complexe ruthenium(II)-trisbipyridine, utilisé comme photosensibilisateur, et à un donneur d'électron sacrificiel, la triéthanolamine ou l'ascorbate de sodium pour constituer un système photocatalytique de réduction des protons en dihydrogène (H₂). La production de H₂ a été évaluée par chromatographie en phase gazeuse et le mécanisme de libération de l'hydrogène a été étudié par spectroscopie d'absorption transitoire. Nous avons pu mettre en évidence que le système [Ru(bpy)₃]²⁺/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺/NaHA/H₂A est parmi les plus actifs jamais décrits pour la réduction des protons dans l'eau pure avec plus de 1000 cycles catalytiques pour le catalyseur.

Par la suite, le catalyseur [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ et le photosensibilisateur ont été reliés par liaison covalente et l'effet de cette association sur l'activité photocatalytique du système a été étudié. Nous avons pu démontrer que le lien covalent non conjugué permet non seulement de conserver les propriétés rédox des deux sous-unités mais également d'augmenter la stabilité et donc l'efficacité du système de manière significative.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à la synthèse, la caractérisation et à l'utilisation en photocatalyse d'un catalyseur macrocyclique de cobalt en association avec [Ru(bpy)₃]²⁺. Ce catalyseur s'est avéré très prometteur puisque les performances mesurées sont supérieures, à condition catalytique équivalente, à celles du complexe [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺.

Title : Molecular photocatalytic systems, for protons reduction into hydrogen in aqueous medium, using rhodium and cobalt catalyst and ruthenium photosensitizer.

Abstract :

This thesis is focussed on the development, optimisation and study of different molecular photocatalytic systems for the reduction of protons, in both organic solvents and pure water.

Several polypyridine complexes of rhodium and cobalt have been studied by electrochemistry in organic solvents, in the presence of a source of protons, in order to evaluate their catalytic performance for the reduction of protons. They have been studied in the presence of [Ru(bpy)₃]²⁺, which is used as a photosensitizer, and a sacrificial electron donor, either triethanolamine or sodium ascorbate, to construct a photocatalytic system for the reduction of protons to dihydrogen. The production of H₂ has been quantified by gas chromatography, and the mechanism of formation of hydrogen has been studied by transient absorption spectroscopy. We have shown that the system [Ru(bpy)₃]²⁺/[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺/NaHA/H₂A is amongst the most efficient yet described for the reduction of protons to hydrogen in pure water, with more than 1000 catalytic cycles per molecule of catalyst observed.

Furthermore, the [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ catalyst and the [Ru(bpy)₃]²⁺ photosensitizer have been joined by an alkyl bridge and the effect of this on the photocatalytic activity of the system has been studied. We have demonstrated that the non-conjugated covalent link allows not only maintenance of the redox properties of both sub-units, but also significantly increases the stability and the efficiency of the system.

The final part of this thesis is devoted to the synthesis, characterisation and use of a macrocyclic cobalt complex as a catalyst for photocatalysis of the reduction of protons, in the presence of both [Ru(bpy)₃]²⁺ and sodium ascorbate. This catalyst shows promising activity; its performance is better than that of [Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ under the same catalytic conditions.