



HAL
open science

Vers la construction d'une photocathode de production d'hydrogène par une approche moléculaire

Nicolas Queyriaux

► **To cite this version:**

Nicolas Queyriaux. Vers la construction d'une photocathode de production d'hydrogène par une approche moléculaire. Chimie inorganique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAV033 . tel-01685223

HAL Id: tel-01685223

<https://theses.hal.science/tel-01685223>

Submitted on 16 Jan 2018

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 LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie inorganique et bio-inorganique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Nicolas QUEYRIAUX

Thèse dirigée par **Vincent ARTERO** et
co-encadrée par **Murielle CHAVAROT-KERLIDOU**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux**
dans **l'École Doctorale de Chimie et Science du Vivant**

Vers la construction d'une photocathode de production d'hydrogène par une approche moléculaire

Présentée et soutenue publiquement le **24 Mars 2016**,
devant le jury composé de :

M. Guy ROYAL

Professeur, Université Grenoble-Alpes, Président

M. Cyrille COSTENTIN

Professeur, Université Paris Diderot, Rapporteur

M. Sylvestre BONNET

Associate Professor, Leiden University, Rapporteur

Mme Clotilde POLICAR

Professeur, École Normale Supérieure, Examineur

M. Vincent ARTERO

Directeur de recherche, Université Grenoble-Alpes, Directeur de thèse

Mme Murielle CHAVAROT-KERLIDOU

Chargée de recherche, Université Grenoble-Alpes, Co-encadrante de thèse



À mon grand-père, Auguste Malard

« Le succès, c'est aller d'échecs en échecs avec le même enthousiasme. »

- Winston Churchill

« Faîtes-vous confiance, les gars. »

- Stéphane Ménéage

Remerciements

La liste des personnes qui méritent mes remerciements pour m'avoir permis de mener à bien ce travail de thèse est longue. Dresser cette liste aura été pour moi un moment particulier, marquant la fin d'un peu plus de trois ans de travail au sein de l'équipe SolHyCat du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux.

Je voudrais tout d'abord remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ces travaux de thèse : le Pr. Guy Royal pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, le Pr. Cyrille Costentin et le Pr. Sylvestre Bonnet pour avoir accepté les rôles de rapporteurs et le Pr. Clotilde Policar pour avoir accepté le rôle d'examineur dans ce jury. Je leur suis reconnaissant à tous pour les corrections qu'ils ont apportés au manuscrit et pour leurs remarques au cours de la discussion.

Je souhaiterais également remercier le Dr. Pascale Maldivi, pour les discussions que nous avons eues et les conseils qu'elle a pu me prodiguer dans le cadre de mon comité de suivi de thèse.

Je tiens à remercier vivement le Dr. Stéphane Ménage-Cavazza, directeur du meilleur Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (du monde !) pour m'y avoir accueilli au cours de ces trois années de thèse. Tes conseils, ton accessibilité, ton engagement et ton humour sont sans aucun doute l'une des clefs de l'atmosphère extraordinaire qui règne au sein du laboratoire.

Bien évidemment, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Dr. Vincent Artero pour m'avoir confié ce sujet de recherche qui m'a passionné même s'il m'a parfois conduit dans mes derniers retranchements ! Je lui suis sincèrement reconnaissant de la confiance et de l'autonomie qu'il m'a toujours accordées dans l'accomplissement de ces travaux. Tes immenses connaissances en catalyse, en électrochimie, en chimie de coordination et dans bien d'autres domaines (bien moins scientifiques!) ont souvent été la source de discussions passionnantes. Bien que présidant une glorieuse Fondation de suricates, tu as su trouver le temps nécessaire pour me faire découvrir et aimer l'électrochimie et ce n'était pas une tâche gagnée d'avance !

Je remercie également très sincèrement le Dr. Murielle Chavarot-Kerlidou pour m'avoir donné la chance de venir conduire mes travaux de thèse au LCBM, après m'avoir encadré une première fois en master alors que je découvrais tout du fonctionnement d'une équipe de recherche. Ta rigueur et ta passion pour la belle science ont été autant de motivations à améliorer constamment mes méthodes de travail. Malgré mon caractère parfois buté (on ne peut renier ses origines bretonnes!) et mon

cahier de labo toujours abandonné dans des endroits improbables, tu as toujours su te montrer disponible, patiente et compréhensive. Ensemble, nous avons fait face à de nombreuses difficultés et accompli un travail dont je pense pouvoir aujourd'hui être fier. Et disons le honnêtement, grâce à toi, les complexes de ruthénium laisseront sans aucun doute une marque indélébile (et probablement fluorescente) dans ma carrière scientifique tout juste naissante. Merci pour tout !

Je souhaiterais également remercier l'ensemble des collaborateurs qui ont été impliqués dans ces travaux de thèse. Leur disponibilité et leur expertise m'a permis d'élargir largement le spectre de mes compétences. Je tiens ainsi à remercier le Dr. Michael Wasielewski, le Dr. Ryan Young, le Dr. Brad Veldkamp et Eric Margulies (Northwestern University, USA) pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire afin de réaliser des mesures d'absorption résolues en temps sur les dyades photo-activables de type RuCu, RuCo et IrCo. De la même façon, je remercie le Dr. Anna Proust et le Dr. Guillaume Izzet (IPCM, Université Pierre et Marie Curie) pour m'avoir initié à la Chimie des polyoxométallates et à la synthèse par voie micro-onde au sein de leur laboratoire. Je remercie également le Dr. Carole Duboc, le Dr. Marcello Gennari et Déborah Brazzolotto pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur l'un de leurs projets, concernant la préparation et l'évaluation d'un nouveau catalyseur NiFe mimant le site actif de certaines hydrogénases. Par ailleurs, je souhaite remercier le Dr. Didier Léonard et Corinne Gablin (ISA, Université Claude Bernard) pour la caractérisation des surfaces d'oxydes métalliques photosensibilisés par spectrométrie de masse de surface (TOF-SIMS) et pour les échanges chaleureux que nous avons pu avoir au sujet de cette technique. Je remercie également le Pr. Benjamin Dietzek, le Dr. Maria Wächtler et Ruri Wahyuono (IPC/CEEC, Jena University, Allemagne) pour la caractérisation des surfaces d'oxydes métalliques photosensibilisés par spectroscopies résolues en temps et pour leur grande disponibilité à la discussion. Par ailleurs, je remercie Colette Lebrun (SCIB, CEA, Grenoble) pour le temps qu'elle a passé à réaliser l'analyse par spectrométrie de masse de l'ensemble de mes composés et le Dr. Jacques Pécaut pour avoir réalisé la résolution structurale par diffraction des rayons X des composés pour lesquels j'avais obtenu des cristaux de « qualité suffisante ».

Je tiens également à remercier les deux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer, ou co-encadrer au cours de ces trois années. Leurs projets constituent une part de ce travail de thèse : *James Murray* qui a travaillé sur la synthèse et la caractérisation d'une dyade photo-activable IrCo et *Florian Lahrouch* qui a étudié le greffage de complexes de ruthénium sur des surfaces d'oxydes métalliques conducteurs et transparents. Merci à tous les deux pour votre travail et votre ténacité face aux difficultés auxquelles nous avons dû faire face.

La richesse du LCBM réside sans aucun doute dans la diversité des personnalités et des parcours des chercheurs, techniciens et étudiants qui le composent. Je tiens ici à remercier l'ensemble de ses membres, actuels ou passés, que j'ai pu côtoyer au cours de mes travaux et qui ont toujours su trouver le temps de me soutenir par leurs conseils : Olivier, Marc, Sandrine, Victor, Yves, Patrice, Laurent, Yohan, Catherine, John, Serge, Roger, Elisabeth, Julien P., Vincent N., Etienne, Christelle, Christian, Nathalie, Gustav, Eugen, Marina, Bianca, Mahmoud, Mohammad, Dongyue, Jaione, Jordan, Johannes, Jessica, Alice, Denis, Faustin, Phanélie, Jérôme, Alexandre, Sarah, Thibaut, Ulrika, Huan, Reuben, Souvik, ... et tous ceux que je pourrais avoir oublié !

Comment ne pas remercier tous ceux qui ont contribué à faire de ces années, un moment inoubliable par leur amitié, leur présence et leur soutien de tous les instants : le *Dr. Jean Lombard* - le « Doc' » - pour nos discussions interminables sur le rock alternatif suédois des années 60 (entre autres!), *Mélanie Leroux* pour nos différends irréconciliables sur l'appartenance du Mont-Saint-Michel à la Bretagne, *Lucile Chiari* et le *Dr. Mohammed Atta* pour leurs prises de positions modérées et leurs tempéraments consensuels qui ont souvent donné lieu à des conversations enjouées autour d'un café, le *Dr. Laurie-Anne Payet* pour avoir réussi à me faire croire que je chantais juste au cours d'un blind-test inoubliable, le *Dr. Jean-François Lefebvre* pour m'avoir ouvert les yeux sur les vins de Savoie qui ne sont finalement pas tous à bannir, *Laurianne Rondot* pour m'avoir fait découvrir ce qu'était une pinte de Coca-Cola[®], le *Dr. Christine Cavazza* pour avoir résisté brillamment à mes tentatives de lui faire renier la cristallographie des protéines, le *Dr. Stéphane Torelli* pour ses multiples interventions bénéfiques - de l'apprentissage de la RPE au découpage du saucisson sur de grands tonneaux - , le *Dr. Marine Bacchi* pour avoir été une colocataire inoubliable à l'énergie et au sourire communicatifs, *Thibaut Lesage* pour avoir porté si fièrement les couleurs de la Fondation, *Nathan Coutard* pour la relève d'une excellente qualité qu'il incarne malgré ses errements capillaires, *Déborah Brazzotto* pour sa bonne humeur à l'épreuve de l'analyse de pied de vague, le *Dr. Wissam Iali* pour nos discussions sur l'Histoire et le Liban, le *Dr. Caroline Marchi-Delapierre* pour m'avoir fait remarqué avec justesse que la thèse n'était pas favorable à ma ligne, le *Dr. Nicolas Duraffourg* pour m'avoir permis de ne pas être un utilisateur « presse-bouton » de la RMN, le *Dr. Adina Moroza*n pour son éternel sourire malgré le désordre que j'étais capable de générer sur les paillasse d'électrochimie, *Solène Gentil* pour l'imagination dont elle a toujours fait preuve dans le choix de ses colorations, le *Dr. Matthieu Koepf* pour avoir synthétisé de superbes « Zopf » alsaciens, *Adeline Jorge-Robin* pour m'avoir permis de me ridiculiser en public tout en me faisant profiter de ses talents de couturière, *Khémaly Um* pour avoir fait exploser mon réacteur micro-onde avec des crottes de souris, *Amal Kouadri* pour m'avoir appris à me méfier de l'orthographe de son prénom...

Mes deux dernières années au sein du LCBM auront été marquées par la présence de Julien Massin, et plus encore de sa bonne humeur perpétuelle, exubérante et parfois bruyante. De la paillasse à la cafétaria, et de tes talents d'imitations à ceux d'homme-orchestre, tu m'auras offert bien plus d'occasions de rire et de me détendre qu'il ne saurait raisonnable de le mentionner ici. Merci !

L'ensemble de l'équipe SolHyCat serait sans doute perdu sans la présence de Jennifer Fize. Parfois « bling-bling » mais toujours souriante, tu as été l'oreille attentive et toujours disponible dont j'avais quelquefois besoin. Nos discussions autour des paillasses d'électrochimie et de mon bureau vont me manquer !

Je crois qu'il me serait difficile d'imaginer ces 3.41 années de thèse, sans le grand Nicolas Kaeffer à mes côtés. Ta passion pour les mauvaises blagues, ton enthousiasme inoxydable et ton aversion profonde pour les séries américaines « mainstream » indignes de la moindre récompense berlinoise ont été pour moi une source constante de bonne humeur. Homme qui sait désormais se faire confiance grâce à un soutien hiérarchique indispensable et soutien indéfectible dans les bons comme dans les mauvais moments, partager ces années de labeur avec toi aura été un plaisir !

Je remercie ma famille pour son soutien sans faille tout au long de ces trois années de thèse.

Il m'est impossible de conclure ce paragraphe sans remercier Charlène pour ces trois années riches que nous avons passées ensemble au LCBM. Merci d'avoir été là pendant la rédaction, malgré la distance. Merci de m'avoir toujours soutenu et épaulé. Sans toi, tout aurait effectivement été très différent.

Liste des abréviations	5
Introduction Générale	7
Chapitre I	11
I. Photocathodes moléculaires et cellules photo-électrocatalytiques tandem pour la dissociation de l'eau en O₂ et H₂	11
1. Photocathode de production de H ₂ : conception et mise en œuvre	12
i. Propriétés du semi-conducteur de type p	14
ii. Propriétés du photosensibilisateur	15
iii. Nature de la fonction d'ancrage	16
iv. Médiateur redox vs catalyseur	17
2. Travaux préliminaires de l'équipe SolHyCat sur les photo-électrodes	19
3. Introduire la catalyse de réduction des protons	21
i. Catalyseur en solution	21
ii. Catalyseur greffé sur la surface d'électrode	22
4. Cellules photo-électrocatalytiques tandem de dissociation de l'eau	24
II. Catalyseurs de cobalt à sphère de coordination polypyridinique pour la réduction photo- et électrocatalytique des protons en hydrogène	26
1. Présentation des différents mécanismes catalytiques	30
2. Etudes photocatalytiques	32
i. Considérations mécanistiques	33
ii. Relations structure-activité	34
3. Études électrocatalytiques	38
i. Processus électrocatalytique centré exclusivement sur le métal	38
ii. Processus électrocatalytique assisté par le ligand polypyridinique	43
III. État de l'art : un bref bilan	44
Chapitre II	45
I. Synthèse, caractérisation et propriétés d'un complexe hétérobinucléaire Ru-Cu	46
1. Choix et synthèse des partenaires	46
i. L'unité photosensibilisatrice	46
ii. L'accepteur d'électrons final	47
2. Synthèse du complexe hétérobinucléaire Ru-Cu	48
3. Caractérisations	48
i. Caractérisation par spectroscopie RMN	48
ii. Caractérisations électrochimiques	50
iii. Caractérisation par résonance paramagnétique électronique	52
iv. Caractérisations spectroscopiques stationnaires (spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie d'émission)	52
4. Étude du transfert d'électrons photo-induit	54
i. Suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible d'une expérience de photolyse	54
ii. Suivi par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique d'une expérience de photolyse	56
iii. Caractérisations photophysiques résolues en temps (spectroscopies d'absorption UV-visible nano- et femto-seconde)	57
II. Synthèse, caractérisation et propriétés de polyoxométallates sensibilisés par un colorant à base d'iridium	59
1. Choix des partenaires et synthèse de l'hybride POM-Ir	60
i. Choix du site accumulateur de charge	60
ii. Choix du photosensibilisateur	61

iii. Synthèse de la dyade POM-Ir	62
2. Caractérisations	63
i. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible	63
ii. Caractérisation électrochimique	64
iii. Caractérisation par spectroscopie d'émission	66
3. Étude du transfert d'électrons photo-induit : Suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible d'une expérience de photolyse	67
III. Synthèse et caractérisations de nouveaux complexes hétérobinucléaires Ru-Co et Ir-Co ..	69
1. Choix des partenaires et synthèse des complexes hétérobinucléaires	69
i. Préparation des unités photosensibilisatrices	69
ii. Le motif accepteur d'électrons	71
iii. Préparation des dyades Ir-Co et Ru-Co	72
2. Caractérisations	72
i. Caractérisations par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse	73
ii. Caractérisations photophysiques (spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie d'émission)	73
iii. Détermination des propriétés photocatalytiques de réduction des protons	75
IV. Conclusions et perspectives	75
Chapitre III	77
I. Synthèse de nouveaux complexes polypyridiniques de ruthénium fonctionnalisés par quatre groupements phosphoniques	78
1. Contexte	78
i. Objectifs de synthèse	78
ii. Etat de l'art	79
2. Voie de synthèse organométallique : préparation du complexe modèle RuP₄^{OH}-bpy	81
i. Activation des précurseurs arène-Ru	82
ii. Conditions micro-ondes	84
3. Voie de synthèse organométallique : introduction de groupements fonctionnels pour le couplage avec un motif catalytique	87
i. Introduction des ligands phen et phenamine	88
ii. Introduction du ligand epip	89
4. Voie de synthèse alternative : introduction d'un ligand <i>phendione</i> et de ses dérivés	91
i. Introduction du ligand phendione	91
ii. Introduction du ligand dppz	93
5. Synthèse d'un complexe hétérobimétallique Ru-Cu	94
II. Caractérisations des nouveaux complexes de ruthénium fonctionnalisés	96
1. Caractérisation par spectroscopie RMN	96
2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible	98
3. Caractérisation électrochimique	100
i. Exemple du complexe RuP₄-phen	100
ii. Caractérisations électrochimiques de la série de complexes	102
III. Préparation et évaluation des propriétés des premières photo-électrodes	103
1. Préparation de photo-électrodes moléculaires via le greffage d'acides phosphoniques	103
i. Hydrolyse des esters phosphoniques	103
ii. Greffage des complexes RuP₄^{OH}-bpy et RuP₄^{OH}-dppz sur NiO	104
iii. Propriétés photo-électrochimiques des photo-électrodes en milieu aqueux	106
2. Préparation de photo-électrodes moléculaires via le greffage direct des esters de phosphonate	111
i. Développement d'une procédure de greffage	111
ii. Propriétés photo-électrochimiques des photo-électrodes	112

IV. Préparation et caractérisations d'une première photocathode associant un catalyseur de réduction des protons à un photosensibilisateur à base de ruthénium par une approche de co-greffage	115
1. Préparation de la photocathode moléculaire	115
2. Caractérisations de la photocathode moléculaire	117
i. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	117
ii. Caractérisation électrochimique	118
iii. Caractérisation par XPS	119
3. Propriétés photo-électrocatalytiques	121
i. Études préliminaires par voltampérométrie linéaire	121
ii. Mesures chrono-ampérométriques	122
V. Conclusions et perspectives	123
Chapitre IV	125
I. Synthèse et caractérisations du ligand bapbpy et de ses complexes métalliques	125
1. Choix et synthèse du ligand bapbpy	125
2. Synthèse des complexes métalliques	126
3. Caractérisation structurale	127
4. Caractérisations spectroscopiques et électrochimiques	130
i. Caractérisation par spectroscopie RMN	130
ii. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible	131
iii. Caractérisation électrochimique	132
5. Activité électrocatalytique de réduction des protons	134
II. Etude de la réduction électrocatalytique des protons par [Co(bapbpy)Cl]Cl	137
1. Caractéristiques et sélection des acides organiques	137
i. Homoconjugaison	137
ii. Processus d'échange de ligand	138
iii. Acides sélectionnés pour l'étude	138
2. Résultats des études par voltampérométrie cyclique	139
i. Acides relativement forts : HBF ₄ et p-CAH ⁺	139
ii. Acide de force médiane : TFA	144
iii. Acides faibles : HNEt ₃ ⁺ et CH ₃ COOH	146
3. Processus de transfert d'électron couplé à un transfert de proton	148
i. Rappels	148
ii. Résultats	149
4. Analyse de pied de vague	152
i. Rappels	152
ii. Résultats	154
III. Interprétation mécanistique	156
1. Mécanisme suivi en présence d'un acide relativement fort	156
2. Mécanisme suivi en présence d'un acide relativement faible	158
IV. Evaluer et comparer un catalyseur : le « benchmarking »	159
1. Evaluation de l'activité	159
2. Evaluation de la stabilité	161
V. Vers la construction d'une photocathode : résultats préliminaires	163
1. Mesure de photocourants	163
2. Modification de la plateforme polypyridinique	164
VI. Conclusions et perspectives	166
Conclusions et perspectives	167

Références	171
Partie expérimentale	181
I. Solvants et produits chimiques	181
II. Techniques et appareils de mesure	181
1. Chromatographie	181
2. Synthèse par voie micro-onde	181
3. Spectroscopie d'absorption UV-visible	181
4. Spectroscopie d'émission	182
5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	182
6. Spectrométrie de masse (ESI-MS)	182
7. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)	182
8. Diffraction des rayons X (DRX)	182
9. Caractérisations électrochimiques et électrocatalytiques	183
i. Voltampérométrie cyclique	183
ii. Voltampérométrie à onde carrée	183
iii. Electrolyse à potentiel contrôlé	184
10. Mesure de photocourants	184
11. Spectroscopie photo-électronique X (XPS)	184
12. Analyse élémentaire	185
III. Synthèse : Chapitre II	186
IV. Synthèse : Chapitre III	194
V. Synthèse : Chapitre IV	204
Annexes	208
I. Annexes : chapitre II	208
II. Annexes : chapitre IV	209
III. Données cristallographiques	211
IV. Publications liées aux travaux de thèse	227

Liste des abréviations

PaC : piles à combustibles

PSII : Photosystème II

DS-PEC : Dye-Sensitized Photo-Electrochemical Cell – Cellule photo-électrocatalytique à colorant

***n*-DSSC** : *n*-type Dye-Sensitized Solar Cell - Cellule solaire à colorant de type *n*

***p*-DSSC** : *p*-type Dye-Sensitized Solar Cell - Cellule solaire à colorant de type *p*

ITO : Indium-Tin Oxide - Oxyde mixte d'indium-étain

FTO : Fluor-doped Tin Oxide - Oxyde d'étain dopé au fluor

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital – Orbitale occupée la plus haute

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital - Orbitale inoccupée la plus basse

SAM : Self-Assembled Monolayer - Monocouches auto-assemblées

NHE : Normal Hydrogen Electrode - Électrode normale à hydrogène

SHE : Standard Hydrogen Electrode - Électrode standard à hydrogène

SCE : Saturated Calomel Electrode - Électrode au calomel saturé

ALD : Atomic Layer Deposition - Dépôt de couches minces atomiques

DFT : Density Functional Theory - Théorie de la fonctionnelle de densité

DLS : Dynamic Light Scattering - Diffusion dynamique de la lumière

LED : Light-emitting diode - Diode électroluminescente

GC : Gas chromatography - Chromatographie en phase gaz

PCET : Proton-Coupled Electron Transfer - Transfert couplé électron/proton

COSY : Correlation Spectroscopy – Spectroscopie de corrélation

ORTEP : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot - Représentation thermique ellipsoïde

TEOA : Triéthanolamine

TFA : Acide trifluoroacétique

DMF : N,N-diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

TBA : Tétrabutylammonium

Introduction Générale

L'épuisement progressif des ressources en carburants fossiles, le rôle majeur de leur combustion sur le climat et l'accroissement constant des besoins énergétiques ont conduit à une prise de conscience collective sur la nécessité de développer l'exploitation de sources d'énergies renouvelables. De nombreuses technologies ont été mises au point permettant de générer de l'électricité à partir de ces sources d'énergie, qu'il s'agisse du vent, de la lumière du Soleil ou de la force des marées. Cependant, la plupart de ces sources d'énergie sont intermittentes, diffuses et d'intensité relativement peu prévisibles. Afin d'assurer la stabilité des réseaux de distribution et de garantir l'accès à l'énergie lorsque celle-ci est requise, il est donc apparu nécessaire de pouvoir stocker l'énergie collectée de façon transitoire.

Différentes approches ont été proposées pour réaliser le stockage de cette énergie. Ainsi, le recours à des batteries constitue une première solution et de nombreux groupes travaillent actuellement à leur développement. Néanmoins, celles-ci souffrent jusqu'ici d'une densité de stockage massique relativement faible et d'une modeste fiabilité à long terme. Le stockage de l'énergie collectée sous la forme d'un carburant apparaît donc comme une solution alternative. Dans ce cadre, le dihydrogène (H_2) - plus simplement nommé « hydrogène » dans la suite de ces travaux - constitue un vecteur énergétique prometteur, en raison notamment de sa capacité à stocker une grande quantité d'énergie au sein de la liaison H-H ($E_f = 432 \text{ kJ.mol}^{-1}$). L'existence de technologies relativement matures de piles à combustibles (PaC), permettant la conversion très efficace de l'hydrogène en électricité avec pour seul sous-produit H_2O , constitue un sérieux avantage pour cette approche. À ce jour, le principal facteur limitant le recours à l'hydrogène est son coût de production élevé par électrolyse de l'eau en H_2 et O_2 . En effet, l'utilisation d'électrodes de platine freine notamment le développement industriel des technologies de la « filière hydrogène » en raison du coût et de la rareté de ce métal noble. La synthèse et l'étude des propriétés de catalyseurs moléculaires, basés sur l'utilisation de métaux abondants, constituent pour cette raison un domaine de recherche très actif.

Dans la Nature, la photosynthèse joue un rôle primordial en permettant la conversion de l'énergie solaire en carburants cellulaires tels que les sucres. Au cours de ce processus, les systèmes naturels sont capables de collecter l'énergie lumineuse afin de réaliser plusieurs étapes de séparation de charge successives. Le potentiel électrochimique ainsi généré est alors utilisé pour réaliser des réactions cinétiquement défavorables, telle que l'oxydation de l'eau grâce aux lacunes électroniques

accumulées au niveau du centre réactionnel du photosystème II (PSII). Les électrons sont quant à eux dirigés vers le photosystème I (PSI) où ils vont être ré-énergisés afin d'être utilisés dans la synthèse de composés réduits à travers le cycle de Calvin. Il est intéressant de noter que certains microorganismes, comme les cyanobactéries, ont développé une machinerie relativement complexe qui leur permet de convertir préférentiellement l'énergie solaire en H_2 grâce à des enzymes spécifiques appelées *hydrogénases*. Ces enzymes sont dotées d'un centre catalytique à base de métaux abondants (Fe et/ou Ni) qui est capable de réaliser l'interconversion entre les protons de l'eau et H_2 avec une très grande efficacité.

Inspirés par ces processus biologiques fascinants, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés à les reproduire en utilisant le large arsenal synthétique à la disposition du chimiste. Ce domaine de recherche, baptisé *photosynthèse artificielle*, a entre autres permis l'émergence de nombreux systèmes photocatalytiques pour la production de H_2 ou l'oxydation de l'eau. Cependant, ces systèmes ne sont capables de réaliser que la moitié du processus de dissociation de l'eau et requièrent l'utilisation de composés sacrificiels capables d'accepter ou de fournir des électrons, respectivement. A terme, leur intégration dans des cellules photo-électrocatalytiques, au sein desquelles les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau seraient réalisées dans des compartiments séparés, apparaît donc comme primordiale (**Figure 1**). Devant le défi que constitue la gestion des flux d'électrons, de photons et de protons dans ce type de dispositif, les descriptions de photo-anodes moléculaires d'oxydation de l'eau d'une part, et de photocathodes de réduction des protons d'autre part, ont tout d'abord été proposées de façon indépendante. Ce n'est que très récemment que les premières cellules photo-électrocatalytiques moléculaires tandem pour la dissociation de l'eau ont été assemblées.

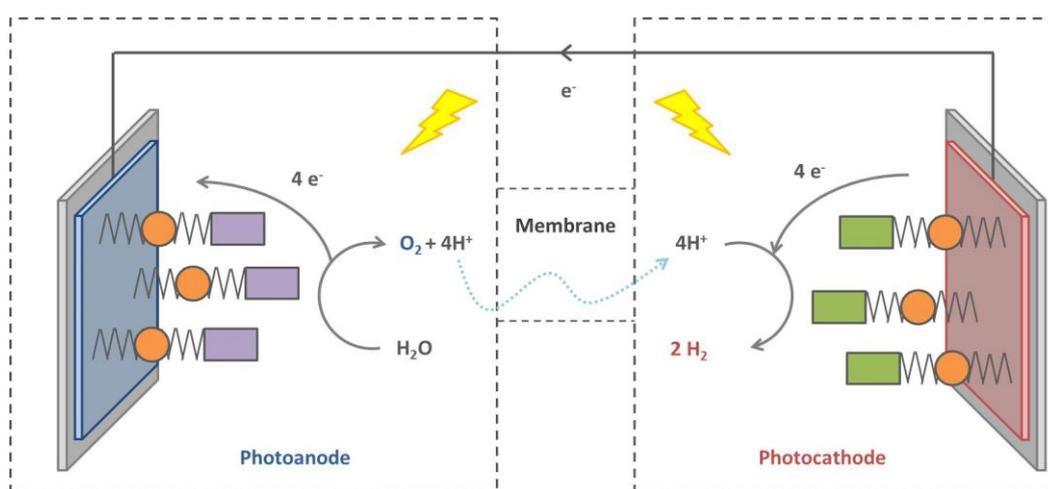


Figure 1. Schéma de principe d'une cellule photo-électrocatalytique à colorant pour la photodissociation de l'eau. Les cercles orange représentent des colorants, tandis que les rectangles verts et mauves représentent des centres catalytiques de réduction et d'oxydation de l'eau, respectivement.

Le travail de thèse qui est décrit dans ce mémoire s'inscrit dans la continuité des études menées au sein de l'équipe « SolHyCat » du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux sur le développement de systèmes électro- et photocatalytiques pour la réduction des protons en H₂. L'objectif de ce projet est de participer à l'élaboration d'une photocathode moléculaire de production de H₂ à travers la compréhension de différents paramètres moléculaires relatifs à sa construction. Nous souhaitons ainsi mettre en oeuvre la construction d'un lien covalent entre photosensibilisateur et centre catalytique *via* la synthèse de dyades modèles. En parallèle, nous avons souhaité évaluer différentes méthodologies de synthèse permettant l'introduction de groupements d'ancrage robustes dans la sphère de coordination de photosensibilisateurs métallo-organiques. Enfin, nous désirons étudier dans quelle mesure de nouveaux catalyseurs de réduction des protons pouvaient être intégrés à cette architecture.

Au cours d'un premier chapitre, nous introduisons un état des lieux des connaissances sur les différents composants essentiels à la construction de photocathodes moléculaires de réduction des protons. La description de ces photocathodes et leur utilisation au sein de cellules photo-électrocatalytiques à colorant pour la photodissociation complète de l'eau seront également abordées. En parallèle, une nouvelle famille de catalyseurs polypyridiniques de cobalt pour la réduction des protons sera présentée.

Dans un deuxième chapitre, la construction de complexes dinucléaires regroupant deux fonctions au sein d'une même structure moléculaire sera abordée. Associant à une unité photosensible un centre redox-actif, différentes dyades seront présentées et leurs propriétés évaluées.

Dans un troisième chapitre, les méthodologies de synthèse permettant l'introduction de fonctions de greffage de type phosphonate dans la sphère de coordination de photosensibilisateurs à base de ruthénium ont été appliquées à la préparation de nouveaux colorants fonctionnalisés pour un couplage ultérieur avec un motif accepteur d'électron. Les propriétés photo-électrochimiques des premières photo-électrodes préparées à partir de ces colorants seront par ailleurs détaillées.

Un dernier chapitre sera consacré à la synthèse de nouveaux complexes de cobalt à sphère de coordination polypyridinique pour la réduction électrocatalytique des protons. L'étude électrochimique détaillée de l'un de ces complexes en présence de diverses sources de protons a permis une analyse détaillée des mécanismes réactionnels mis en jeu. La pertinence de ce composé pour la construction d'une photo-électrode sera évaluée.

Chapitre I :

Cellules photo-électrocatalytiques pour la dissociation de l'eau : état de l'art

I. Photocathodes moléculaires et cellules photo-électrocatalytiques tandem pour la dissociation de l'eau en O₂ et H₂

Les travaux visant le remplacement du platine dans les dispositifs de dissociation de l'eau ont conduit au développement de nouveaux catalyseurs moléculaires capables d'accélérer les réactions d'oxydation¹⁻³ et de réduction⁴⁻⁶ de l'eau. Au cours des dernières décennies, de nombreux systèmes électro- et photocatalytiques ont ainsi été décrits, offrant une large gamme de possibilités en termes de nature du centre métallique, de choix du ligand ou encore de conditions optimales de fonctionnement. Dans un premier temps, la plupart de ces systèmes ont été évalués en conditions homogènes, généralement en milieu organique et, pour les systèmes photocatalytiques, en présence de composés sacrificiels capables d'accepter ou de fournir les électrons libérés ou requis. Ces conditions expérimentales ne constituent cependant qu'une première étape nécessaire vers un développement technologique. Dans ce cadre, plusieurs groupes se sont récemment intéressés à l'hétérogénéisation de ces systèmes moléculaires au sein de dispositifs où les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau seraient réalisées dans des compartiments séparés.⁷ La complexité de mise en œuvre de ces cellules photo-électrocatalytiques à colorant (*DS-PEC – Dye-Sensitized PhotoElectrochemical Cells*) est principalement liée à la nature multi-électronique des réactions catalysées. En effet, les cinétiques des différents flux de photons, électrons et protons doivent être finement ajustées afin de permettre une bonne synergie entre les différents processus photochimique, électrochimique et catalytique impliqués.

Rapidement, il est donc apparu nécessaire de découpler le développement des deux compartiments catalytiques, la photo-anode d'oxydation de l'eau étant étudiée d'une part et la photocathode de production d'hydrogène étant étudiée d'autre part. Prenant leur inspiration dans la construction des cellules solaires à colorant de type *n* (*n*-DSSC), les groupes de T.J. Meyer⁸⁻¹⁰ et L. Sun¹¹⁻¹³ ont ainsi été particulièrement impliqués dans l'élaboration de photo-anodes moléculaires fonctionnelles, exploitant principalement les propriétés catalytiques d'oxydation de l'eau de complexes de ruthénium. Présentant généralement une bonne stabilité et des photocourants pouvant atteindre le milliampère par centimètre carré, ces photoanodes sont aujourd'hui

suffisamment matures pour une implémentation au sein de dispositifs tandem. En comparaison, le développement des photocathodes de réduction des protons a été bien moins étudié.

Dans une première partie, nous nous proposons donc d'identifier les différents composants d'une photocathode de réduction des protons afin de mieux comprendre les contraintes auxquelles ils sont soumis. Nous détaillerons ensuite les efforts qui ont été conduits par l'ensemble de la communauté de la photosynthèse artificielle dans le cadre du développement de ces nouveaux dispositifs photo-électrocatalytiques. Enfin, nous présenterons les premières photocathodes de production de H_2 et aborderons la question de leur implémentation au sein de dispositifs tandem.

1. Photocathode de production de H_2 : conception et mise en œuvre

Le développement de photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène est un domaine relativement récent, trouvant son inspiration dans les cellules solaires à colorant de type p (p -DSSC), dont la préparation a émergé à la fin des années 1990.^{14,15} Le schéma de principe de ce type de cellules solaires est présenté en Figure 2.

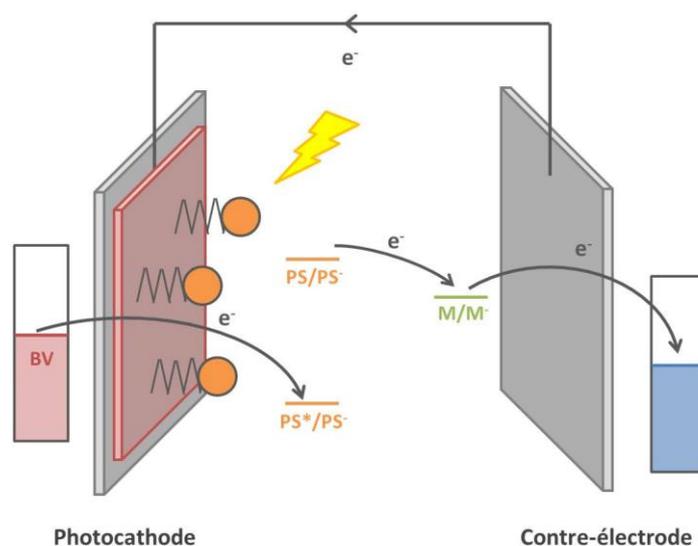


Figure 2. Schéma de principe d'une cellule solaire à colorant de type p . Les cercles orange représentent des unités photosensibles greffées à la surface de la photo-électrode.

Lorsque ce dispositif photo-électrochimique est exposé à la lumière du Soleil, un électron du photosensibilisateur (noté PS) est promu dans un état excité (noté PS^*), modifiant profondément les propriétés redox du système. En effet, PS^* se révèle à la fois un meilleur réducteur et un meilleur oxydant que ne l'est PS. Dès lors, on observe l'injection très rapide d'un électron depuis la bande de valence du semiconducteur (noté BV) vers PS^* , générant la forme réduite du photosensibilisateur (noté PS^-). Lorsque la recombinaison de charge entre PS^- et la lacune électronique du semiconducteur est suffisamment lente, PS^- est oxydé par un médiateur redox (noté M) présent en solution. Les lacunes électroniques générées au niveau du semiconducteur diffusent alors à la

contre-électrode, permettant la régénération du médiateur redox et conduisant ainsi à la génération d'un courant électrique. Ce dispositif constitue une base de travail intéressante vers la construction de photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène. En effet, ces deux types de dispositifs présentent des besoins similaires : (i) un semi-conducteur de type p répondant à de nombreuses exigences, (ii) un photosensibilisateur moléculaire robuste et solidement greffé à la surface du semi-conducteur et (iii) un accepteur d'électrons efficace, limitant ainsi la recombinaison de charge entre le colorant photo-réduit et les lacunes électroniques générées dans le semi-conducteur. La principale différence existant entre ces deux systèmes consiste en la nature de cet accepteur final d'électrons, puisqu'il s'agit d'un catalyseur de réduction des protons dans le cas des photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène (**Figure 3**). Qu'il soit libre en solution, co-greffé à la surface de l'électrode ou covalamment lié au colorant, ce catalyseur est capable d'utiliser les électrons générés par l'oxydation de l'eau à la contre-électrode pour réduire les protons en hydrogène. Ainsi, les événements électroniques se déroulant à l'électrode se révèlent extrêmement similaires pour ces deux dispositifs photo-électrochimiques.

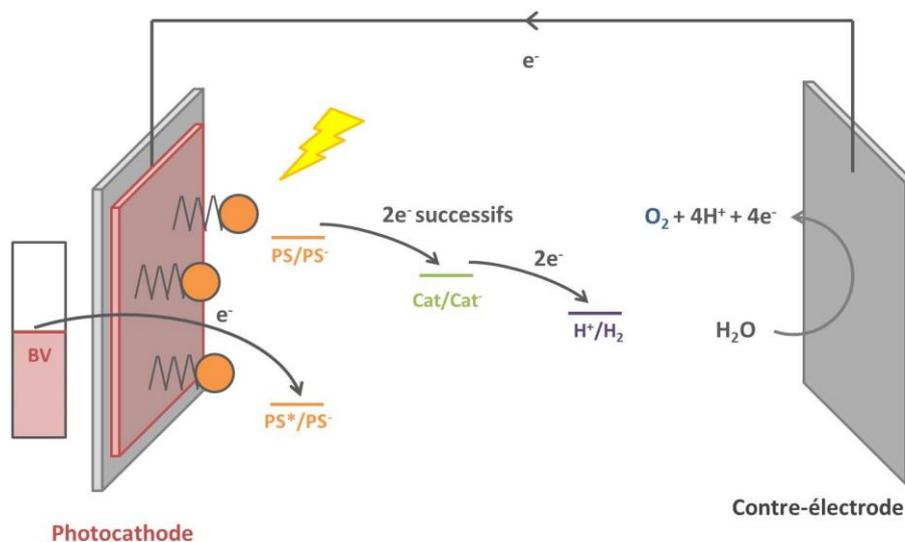


Figure 3. Schéma de principe d'une photocathode de production d'hydrogène, utilisée dans un montage à deux électrodes pour la dissociation de l'eau. Les cercles orange représentent des unités photosensibles greffées à la surface de la photo-électrode.

Ces deux dispositifs photo-électrochimiques présentent des exigences similaires quant à la nature des semiconducteurs de type *p* ou photosensibilisateurs qui les composent. Cependant, le choix de la fonction d'ancrage et celui de l'accepteur final d'électrons sont singulièrement différents. Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons les différentes exigences et contraintes qui pèsent sur les différents partenaires constituant les photocathodes moléculaires de réduction des protons en hydrogène.

i. Propriétés du semi-conducteur de type p :

L'oxyde métallique semiconducteur de type *p* retenu pour la construction de ces dispositifs doit répondre à de nombreuses exigences électroniques et structurales.¹⁶

- En raison de son exposition à la lumière du Soleil, ce matériau doit ainsi être *résistant au phénomène de photocorrosion* et présenter une large transparence dans le domaine du visible afin de privilégier l'absorption des photons par le photosensibilisateur.
- La *nature de la surface du semiconducteur* constitue également un élément capital. En effet, afin de permettre une chimisorption robuste et dense du photosensibilisateur à la surface de l'électrode, il apparaît nécessaire que celle-ci présente une bonne réactivité pour certains groupements organiques, tels que les acides carboxyliques ou les acides phosphoniques.
- L'accès à des densités de greffage élevées peut également être atteint grâce à la *nanosstructuration du matériau*.¹⁷ En effet, en augmentant la surface spécifique du matériau, il devient alors possible de greffer de plus grandes quantités de photosensibilisateur à la surface de l'électrode.
- Le *potentiel de la bande de valence du semiconducteur* de type *p* doit être adaptée à un transfert électronique rapide vers le colorant moléculaire greffé à sa surface. Cette première étape de séparation de charge est primordiale au bon fonctionnement du dispositif.
- Afin d'éviter une recombinaison de charge rapide entre les colorants photoréduits et les lacunes électroniques générées, il est également important que la *conductivité électrique du semiconducteur* soit suffisamment grande pour permettre leur diffusion rapide vers la contre-électrode.
- Enfin, une exigence supplémentaire pesant sur la construction de photocathodes à colorant pour la production de H₂ réside dans *l'utilisation d'électrolytes aqueux*, inhérents à l'application visée. Cette contrainte génère des interrogations sur la dépendance en pH de l'état de surface des semi-conducteurs employés, et ainsi sur leur stabilité dans les conditions de fonctionnement.

À ce jour, les oxydes métalliques présentant des propriétés de semiconducteurs de type *p* sont relativement peu nombreux à avoir été identifiés. On notera notamment les différents oxydes métalliques mixtes issus de la famille des delafossites (CuGaO₂ et CuAlO₂, principalement).¹⁸⁻²¹ En parallèle, l'oxyde de nickel (NiO) constitue un candidat particulièrement intéressant, puisqu'il répond à la plupart des caractéristiques recherchées (relative transparence, stabilité thermique et chimique, position de la bande de valence, large « bandap »). En raison de ces propriétés, le NiO est le matériau qui a été le plus abondamment étudié dans le cadre de la construction de cellules solaires à colorant

de type p , permettant ainsi l'accès à une grande variété de préparations différentes (épaisseur de films, structuration, porosité, utilisation de gabarit polymère...). Par ailleurs, ces études ont également permis d'accéder à une bonne connaissance des propriétés photophysiques du semiconducteur photosensibilisé. Dans la plupart des cas étudiés, l'injection d'électrons depuis le NiO vers un photosensibilisateur greffé à sa surface se déroule à l'échelle de la femtoseconde, tandis que la recombinaison de la paire électron/lacune électronique intervient à l'échelle de la picoseconde.²²⁻²⁵ En outre, les semiconducteurs de type p sont connus pour présenter des propriétés de conduction électronique relativement médiocres, en comparaison de celles des semiconducteurs de type n , comme TiO₂.¹⁶ Cette caractéristique a souvent été avancée pour justifier les faibles rendements des cellules solaires de type p ou les difficultés de développement des photocathodes de production de H₂. Cet argument a récemment été remis en question par les travaux du groupe de L. Hammarström.²⁶ Dans cette étude, il apparaît que les recombinaisons de charge entre les colorants photoréduits et les lacunes électroniques sont principalement liées à l'existence d'états « piégés » dans la bande interdite, et non à une faible conductivité électronique des films mésoporeux de NiO.

Alternativement, des semiconducteurs de type n dégénérés (oxyde mixte d'indium-étain, noté ITO – *Indium-Tin Oxide* ou oxyde d'étain dopé au fluor, noté FTO – *Fluor-doped Tin Oxide*) peuvent aussi être utilisés en raison de leur comportement quasi-métallique. Bien qu'ils n'offrent pas la directionnalité des transferts électroniques photo-induits que peut offrir un semiconducteur de type p , ces matériaux constituent une option intéressante.

ii. Propriétés du photosensibilisateur :

Les propriétés optiques du photosensibilisateur moléculaire retenu pour la construction de ces dispositifs sont évidemment primordiales.

- Le colorant doit être en mesure de *collecter un maximum de photons* à la surface de l'électrode. Le recours à des photosensibilisateurs capables d'absorber une large portion du spectre visible (panchromatisme) avec des coefficients d'extinction molaire élevés, est donc généralement privilégié.
- Leur utilisation au sein de cellules photo-électrochimiques requiert de nombreuses excitations et transferts d'électrons successifs. Il est donc important que ces colorants présentent *de bonnes stabilités photo- et électrochimiques*.
- D'après la théorie de Gerisher sur les transferts d'électrons interfaciaux,²⁷ l'efficacité de ces transferts électroniques depuis le semiconducteur vers le colorant requiert *l'alignement en énergie* du potentiel de réduction de l'état excité du colorant (E_{PS^*/PS^-}) avec le potentiel de la bande de valence du semiconducteur de type p utilisé. L'importance de cette adéquation

entre le colorant et le semiconducteur a récemment été mise en évidence par le groupe de Y. Wu, avec la photosensibilisation d'un film d'*ITO* par un complexe cyclométallé de ruthénium.²⁸ Le colorant à privilégier pour une application donnée est donc hautement dépendant de la structure en bande du semiconducteur sélectionné.

Actuellement, on distingue deux grandes familles de photosensibilisateurs : les colorants à base de métaux de transition (Ru, Ir ou Re notamment) et les colorants organiques de type « push-pull ».^{29,30} Le principal avantage des colorants organiques provient de leur faible coût et de leur relative polyvalence. Cette versatilité a notamment contribué à leur développement dans le cadre des cellules solaires à colorant de type *p*. En effet, leurs propriétés électrochimiques et d'absorption peuvent être ajustées grâce à un travail d'ingénierie de synthèse. Une fois réduits, ces systèmes sont capables de stocker la charge excédentaire à une distance relativement grande de la surface du semiconducteur de type *p*. Cette séparation spatiale permet de limiter les processus de recombinaison de charge, améliorant ainsi les propriétés des photo-électrodes. Bien que souffrant du prix élevé des métaux qui les composent, les colorants métalliques constituent des candidats de choix pour la sensibilisation de films d'oxydes conducteurs. En effet, ces photosensibilisateurs présentent de bonnes propriétés d'absorption dans le visible et ont été abondamment étudiés dans le cadre du développement des cellules solaires. Grâce à leurs propriétés électrochimiques et photophysiques bien connues, ces composés constituent un bon moyen d'évaluer la pertinence d'une architecture de cellule.

iii. Nature de la fonction d'ancrage :

Le greffage covalent du photosensibilisateur à la surface du semiconducteur constitue un élément clef de l'efficacité et de la stabilité des cellules photo-électrochimiques. Cette chimisorption requiert la présence, au sein du colorant, de fonctions d'ancrage suffisamment réactives avec la surface de l'oxyde métallique. Outre leur rôle de maintien du photosensibilisateur à la surface du semiconducteur, ces fonctions peuvent également influencer les cinétiques de transfert électronique. En effet, lorsque l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) s'étend jusque sur les fonctions d'ancrage, on observe généralement une bonne communication électronique entre le photosensibilisateur et la surface du semiconducteur. Les phénomènes de séparation et de recombinaison de charge dépendent ainsi partiellement de la nature et de la force de ce couplage électronique. Il apparaît donc important de sélectionner avec attention la fonction chimique retenue pour réaliser le greffage.

De nombreuses fonctionnalisations ont été explorées afin de modifier les films d'oxydes métalliques : silane, acide picolinique, catechol, tétrazole ou encore alcène.^{31,32} Cependant, les deux

groupements chimiques les plus généralement utilisés sont les acides carboxyliques et les acides phosphoniques.^{31,33}

Les acides carboxyliques, première fonction d'ancrage développée par le groupe de M. Grätzel,³⁴ ont été abondamment étudiés comme fonction d'ancrage pour la construction de monocouches auto-assemblées (*SAM – Self-Assembled Monolayer*), de *p*-DSSC ou encore de cellules photo-électrocatalytiques pour la dissociation de l'eau.^{31,35} En effet, leur large disponibilité synthétique et leur capacité à former des monocouches hautement organisées ont contribué à ce développement important. Si la stabilité des édifices formés est satisfaisante dans la plupart des solvants organiques, l'utilisation de tampons aqueux se révèle généralement délétère.^{16,31} En raison de cette inadéquation avec les conditions aqueuses, les acides carboxyliques ne semblent pas constituer des candidats fiables pour la construction de cellules photo-électrochimiques de dissociation de l'eau. De plus, les acides carboxyliques contribuent généralement à l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (*LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), ce qui a pour effet de défavoriser le transfert électronique depuis le semiconducteur vers le photosensibilisateur.³⁶

Dans ce cadre, les acides phosphoniques constituent une alternative intéressante. Bien que plus exigeants en termes de synthèse, ils présentent une meilleure stabilité en condition aqueuse en raison de la remarquable robustesse du lien M–O–P.³¹ De plus, contrairement aux acides carboxyliques, les contributions des fonctions d'ancrage aux orbitales moléculaires HOMO et LUMO des colorants ne sont désormais plus défavorables à l'injection de lacunes électroniques dans le semiconducteur. En particulier, le motif $-\text{CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$ semble constituer une fonction d'ancrage particulièrement adaptée à la construction de photocathodes de production de H_2 .³⁶

iv. Médiateur redox vs catalyseur :

C'est sans doute la fonction de l'accepteur final d'électrons qui constitue la plus grande différence entre ces deux systèmes photo-électrochimiques. Dans le cas des *p*-DSSC, il s'agit d'un simple médiateur redox capable de régénérer le colorant et de transporter les charges photogénérées jusqu'à la contre-électrode. Dans le cas des photocathodes de production de H_2 , il s'agit désormais d'un catalyseur réalisant la réduction multi-électronique, et cinétiquement contrainte, des protons de l'eau en hydrogène. On observe donc une opposition fondamentale entre un phénomène diffusif dans le cas des *p*-DSSC (le médiateur redox est chargé de transporter la charge depuis la photocathode vers la contre-électrode) et un phénomène plutôt « statique » dans le cas des DS-PEC (le catalyseur est alors chargé d'accumuler plusieurs équivalents réducteurs). En effet, les formes réduites des médiateurs redox utilisés dans les *p*-DSSC doivent ainsi présenter des coefficients de diffusion élevés afin de limiter les recombinaisons de charge avec la surface du

semiconducteur. Au contraire, les catalyseurs de réduction des protons requièrent généralement une double réduction afin d'être actifs (*vide infra*). Dans ce cadre, leur diffusion serait défavorable à la réalisation du second transfert d'électron photo-induit, initiant la catalyse. Il est donc nécessaire à la catalyse de réduction des protons, et au bon fonctionnement de la photocathode de production d'hydrogène, que le catalyseur soit à proximité de la surface photosensibilisée afin de faciliter les transferts électroniques successifs. En parallèle, on peut également envisager la présence de « réservoir d'électrons », capables de stocker de façon transitoire les électrons photogénérés pour les transférer ensuite aux espèces catalytiques.

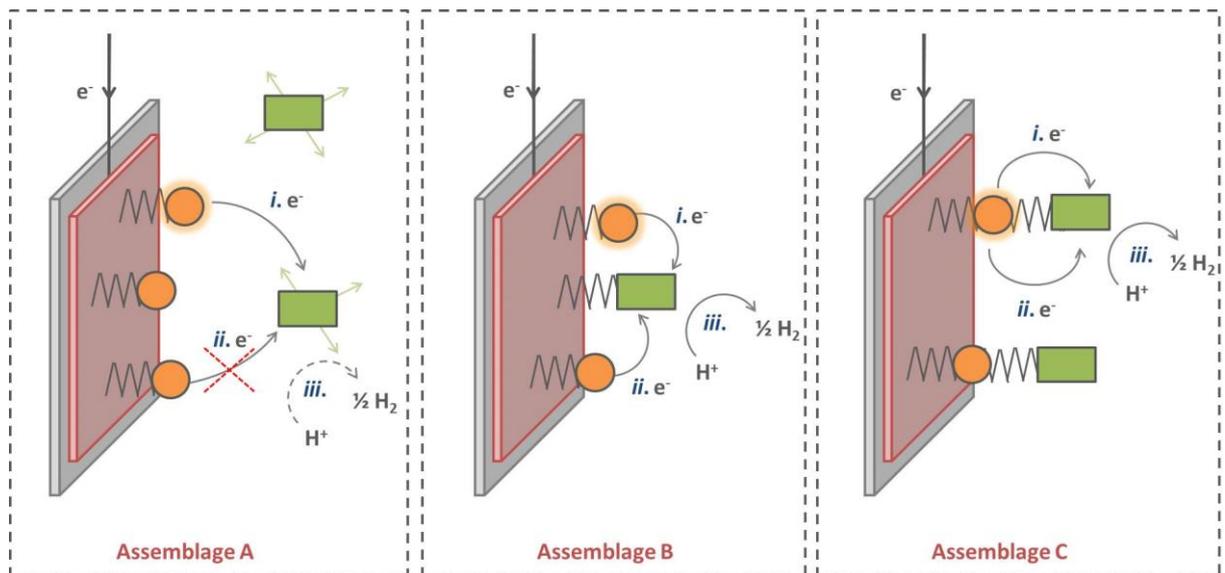


Figure 4. Schéma de principe des différentes architectures possibles pour la construction d'une photocathode de production d'hydrogène. Les cercles orange représentent des unités photosensibles greffées à la surface de la photo-électrode. Les rectangles verts représentent les catalyseurs de réduction des protons en solution (Assemblage A), co-greffés à la surface de la photo-électrode (Assemblage B) ou liés covalamment au photosensibilisateur (Assemblage C).

Il apparaît donc que l'architecture générale des cellules solaires ne semble pas totalement adaptée à l'élaboration de photocathodes de production de H_2 . En effet, la solution qui consiste à placer le catalyseur en condition homogène réduit drastiquement la probabilité d'une double réduction en raison des phénomènes de diffusion (**Figure 4**, Assemblage A) et ne constitue donc pas une approche technologiquement fiable. Le développement de nouveaux assemblages a rapidement émergé afin de permettre une catalyse efficace. Deux approches ont été proposées, reposant sur le co-greffage du catalyseur et du colorant (**Figure 4**, Assemblage B) ou sur la construction de photocatalyseurs covalents regroupant une unité photosensibilisatrice et un centre catalytique au sein d'une même molécule (**Figure 4**, Assemblage C). Le co-greffage ne nécessite pas de synthèse complexe et présente de nombreux avantages, parmi lesquels une grande polyvalence. En effet, le ratio entre les deux entités greffées à la surface peut être modulé, afin de déterminer les conditions optimales de catalyse. Dans ce cadre, la synthèse de colorants et de catalyseurs portant des

fonctions de greffage constitue un point-clef vers la construction de surfaces actives pour la photoproduction de H₂. Des avancées récentes ont d'ailleurs été réalisées dans ce domaine.³⁷⁻³⁹ Bien que synthétiquement plus complexe, l'approche covalente offre quant à elle de belles perspectives. En effet, la nature du ligand pontant les deux unités actives de la molécule joue un rôle primordial dans les transferts électroniques et pourrait permettre un ajustement précis des cinétiques associées.

La très grande variété de catalyseurs de réduction des protons existants dans la littérature offre un large choix quant à la nature du type de catalyseur retenu pour la construction de la photocathode à colorant de production de H₂. Cependant, la plupart d'entre eux est généralement évaluée en condition organique, en utilisant une source de proton autre que l'eau. Dans ce contexte, les catalyseurs à base de cobalt constituent des candidats particulièrement intéressants, en raison de la capacité de plusieurs d'entre eux à fonctionner efficacement en conditions purement aqueuses (*vide infra*).

Il apparaît donc que la prise en compte de l'ensemble des exigences liées à la réduction des protons en milieu aqueux fasse de la construction de photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène un important défi scientifique.

2. Travaux préliminaires de l'équipe SolHyCat sur les photo-électrodes

L'élaboration de photo-électrodes constitue une première étape vers la construction de photocathodes à colorant pour la production de H₂. En effet, la sensibilisation d'oxydes métalliques conducteurs par différents photosensibilisateurs permet d'étudier dans un premier temps l'efficacité de l'injection électronique depuis le semiconducteur vers le photosensibilisateur greffé à sa surface. En effet, l'emploi d'accepteur d'électrons sacrificiel permet d'obtenir des informations sur les propriétés photo-électrochimiques de ces photo-électrodes, via la mesure de photocourants cathodiques. Par ailleurs, ces travaux préliminaires ont également permis de mettre en évidence le rôle joué par les fonctions d'ancrage dans la stabilité des édifices obtenus.

En collaboration avec C. Laberty-Robert and C. Sanchez, notre groupe a récemment décrit la photosensibilisation d'un film d'ITO par un colorant à base de ruthénium disposant de deux acides phosphoniques comme fonction d'ancrage.¹⁷ La préparation originale de l'oxyde métallique par voie sol-gel, en présence d'un gabarit polymérique, a permis l'obtention d'un matériau mésoporeux et nanostructuré, présentant une grande surface spécifique et une bonne conductivité électrique. Grâce à ces propriétés intéressantes, des photocourants cathodiques atteignant jusqu'à 50 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont pu être mesurés en présence d'un accepteur d'électron sacrificiel, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, à un potentiel appliqué de 0 V vs Ag/AgCl (tampon phosphate 0.1 M, pH 7). C'est près de 150 fois supérieur aux

photocourants mesurés sur des lames planes commerciales d'ITO, démontrant ainsi l'importance de la structuration du matériau.

Cependant, l'oxyde d'indium dopé à l'étain est un semi-conducteur de type *n* dégénéré, ce qui lui confère un caractère quasi-métallique. Dans ce contexte, l'utilisation d'un semi-conducteur de type *p* est beaucoup plus adaptée pour fournir de la directionnalité au transfert d'électrons depuis la bande de valence du semiconducteur vers le photosensibilisateur. Plus récemment, notre groupe a ainsi décrit le greffage d'un chromophore organique de type « push-pull » sur différents films de NiO mésoporeux (**Figure 5**), en collaboration avec les groupes de F. Schacher et B. Dietzek à l'Institut für Angewandte Chemie (IAC) à l'Université de Bayreuth⁴⁰. Ces surfaces, préparées en présence d'un copolymère à bloc de type polystyrène-*block*-poly-(2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP), présentent une grande transparence dans le visible et une épaisseur moyenne de 200 nm. Des photocourants cathodiques stables de 180 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont ainsi pu être mesurés en présence d'un accepteur d'électron sacrificiel, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, à un potentiel appliqué de 0 V vs Ag/AgCl. Les conditions dans lesquels ces photocourants ont été obtenus (tampon acétate, 0.1 M, pH 4.5) sont compatibles avec l'utilisation de catalyseurs de production d'hydrogène.^{41,42} En comparaison, lorsque les photocourants sont mesurés à pH neutre (tampon phosphate, 0.1 M, pH 7), on observe une très nette perte de la stabilité du système. Ce processus est très probablement lié à un décrochage du colorant de la surface de NiO, *via* le déplacement des fonctions d'ancrage carboxylates par des ions phosphates présents en solution.

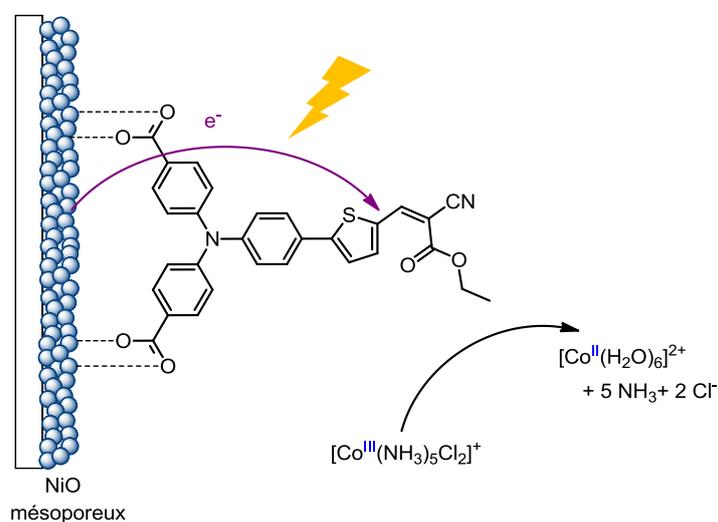


Figure 5. Structure de la photocathode de NiO sensibilisée par un colorant organique de type « push-pull », conçue en collaboration avec les groupes de B. Dietzek et F. Schacher.

Ces premiers travaux nous ont permis de démontrer l'importance du rôle joué par la nature du semiconducteur et par la fonction de greffage sur les photocourants mesurés et leur stabilité.

3. Introduire la catalyse de réduction des protons :

Pour aller plus loin vers la construction d'une photocathode de production d'hydrogène, il est nécessaire de remplacer l'accepteur d'électrons sacrificiel par un catalyseur de réduction des protons. Jusqu'ici, différentes approches ont été mises en œuvre dans la littérature. Dans un premier temps, nous présenterons les systèmes au sein desquels le catalyseur a été simplement introduit en solution. Dans un second temps, les architectures les plus abouties regroupant co-greffage et constructions covalentes seront analysées.

i. Catalyseur en solution :

M-N. Collomb et coll. ont évalué les propriétés photo-électrochimiques d'une photo-électrode de NiO sensibilisée par un colorant de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, en présence de différents catalyseurs de cobalt ou de rhodium en solution organique.⁴³ Selon le catalyseur présent en solution, des photocourants allant de $1.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une cobaloxime, à près de $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le complexe $[\text{Rh}(\text{dtBubpy})_2\text{Cl}_2]$, ont pu être mesurés. Les photocourants élevés observés dans le cas de ce dernier ont été attribués à la formation de l'espèce Rh(I) de structure plan carrée, irréversiblement générée par la réduction photo-induite de l'espèce Rh(III) de structure octaédrique (**Figure 6**). Cette réaction irréversible est similaire à celle précédemment observée lors de la réduction de l'accepteur sacrificiel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]^+$ en $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

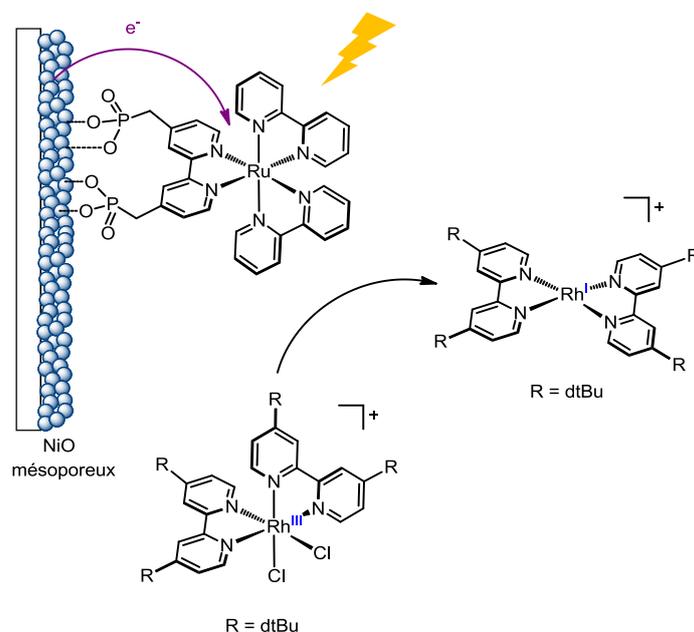


Figure 6. Structure de la photocathode de NiO sensibilisée par un colorant de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, conçue en collaboration entre les groupes de F. Odobel et M-N. Collomb.

L'addition d'acide formique conduit ensuite à la formation d'un hydruure de Rh(III), capable de se décomposer lentement en produisant H₂ et CO₂ en quantité stœchiométrique. Cependant, l'hydruure de Rh(II), catalytiquement actif en production d'hydrogène, n'a pas pu être photogénéré. Au sein de ce dispositif, le pouvoir réducteur du photosensibilisateur réduit apparaît ainsi insuffisant pour permettre une production photocatalytique d'hydrogène.

En 2012, L. Sun et al proposent la sensibilisation d'un film de NiO par un chromophore organique de type « push-pull ».⁴⁴ Précédemment employé dans une cellule solaire à colorant de type *p*, ce système a démontré sa capacité à injecter de façon très efficace des lacunes électroniques depuis le photosensibilisateur organique vers le semi-conducteur.⁴⁵ Une solution de cobaloxime est alors déposée à la surface de cette photo-électrode permettant la physisorption du catalyseur de production d'hydrogène. Des photocourants cathodiques, de l'ordre de 5 à 15 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, et associés à une production d'hydrogène, sont alors observés lorsque cette photocathode est placée sous irradiation dans un électrolyte aqueux (tampon phosphate, 0.1 M, pH 7). Cependant, ces photocourants se révèlent peu stables et décroissent rapidement en raison du relargage du catalyseur en solution. Bien que souffrant de faibles photocourants et d'une mauvaise stabilité en condition d'opération, il s'agit de la première mise en évidence d'une production d'hydrogène réalisée à la surface d'une photocathode moléculaire.

L'utilisation d'un catalyseur en solution n'est pas particulièrement adaptée à la construction d'une photocathode de production de H₂, en raison de la nature multi-électronique de la réaction catalysée. En première approximation, elle permet cependant une évaluation rapide d'un grand nombre de catalyseurs pour une photo-électrode donnée.

ii. Catalyseur greffé sur la surface d'électrode:

Il est rapidement apparu nécessaire de contrôler l'interaction entre le photosensibilisateur greffé à la surface du semiconducteur et le catalyseur de réduction des protons, *via* la construction de systèmes plus élaborés.

Les groupes de L. Hammarström et S. Ott ont ainsi construit une nouvelle photo-électrode par la co-sensibilisation (**Figure 4**, assemblage B) d'un film de NiO avec un chromophore organique de type coumarine et un complexe dithiolène de fer, catalysant la réduction des protons en conditions homogènes (**Figure 7**).⁴⁶ L'étude de ce système par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde a permis de mettre en évidence la forme réduite du colorant à la surface de l'électrode, par injection rapide de lacunes électroniques dans le semi-conducteur. Le transfert électronique depuis cette espèce à fort potentiel réducteur vers le catalyseur de réduction des protons est ensuite observé dans les limites de la résolution temporelle de l'appareil, soit environ 50 ns. Il s'agit de la

première mise en évidence d'une cascade de transferts électroniques photo-induits à la surface d'une photocathode. Bien que la photoproduction d'hydrogène de ce dispositif n'ait pas été évaluée, ce système démontre clairement l'intérêt d'une approche de co-sensibilisation des films d'oxydes métalliques. En effet, cette première approche méthodologique ne requiert pas de synthèse très élaborée et offre une très grande versatilité quant au choix du couple photosensibilisateur/catalyseur utilisé pour la construction de photocathodes moléculaires.

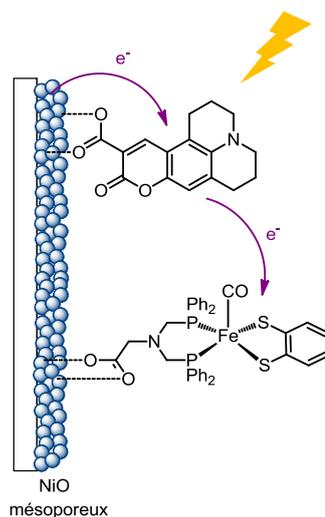


Figure 7. Structure de la photocathode de NiO co-sensibilisée par un colorant de type coumarine et un catalyseur de réduction des protons, développée par les groupes de L. Hammarström et S. Ott.

Alternativement, certains groupes se sont efforcés de réaliser la synthèse élaborée d'espèces supramoléculaires, ou covalentes (**Figure 4**, assemblage C). Ces constructions regroupent au sein d'un même édifice moléculaire, une unité photosensibilisatrice et un catalyseur de production des protons. Ainsi, le groupe de S. Rau a décrit en 2015 la synthèse et le greffage sur NiO d'un complexe hétérobimétallique Ru-Pt, portant quatre acides phosphoniques.⁴⁷ Ce type de dyades avait précédemment été étudié pour ses propriétés de photoréduction des protons en condition homogène. Cependant, le matériau d'électrode obtenu n'a, à ce jour, fait l'objet d'aucune étude photo-électrocatalytique.

Enfin, c'est avec une approche supramoléculaire en deux étapes que le groupe de Y. Wu a élaboré en 2013 une nouvelle photocathode de production de H_2 .⁴⁸ Dans un premier temps, un film de NiO a été sensibilisé par un chromophore de ruthénium cyclométallé portant des acides carboxyliques comme fonctions d'ancrage. Dans un second temps, et grâce à la présence de sites de coordination vacants sur des pyridines pendantes, les auteurs ont alors été capables de coordonner un catalyseur de type cobaloxime à la surface photosensibilisée (**Figure 8**). Ce type de construction est directement inspiré des premiers travaux sur les photocatalyseurs de production d'hydrogène, développés au sein de notre groupe.⁴⁹

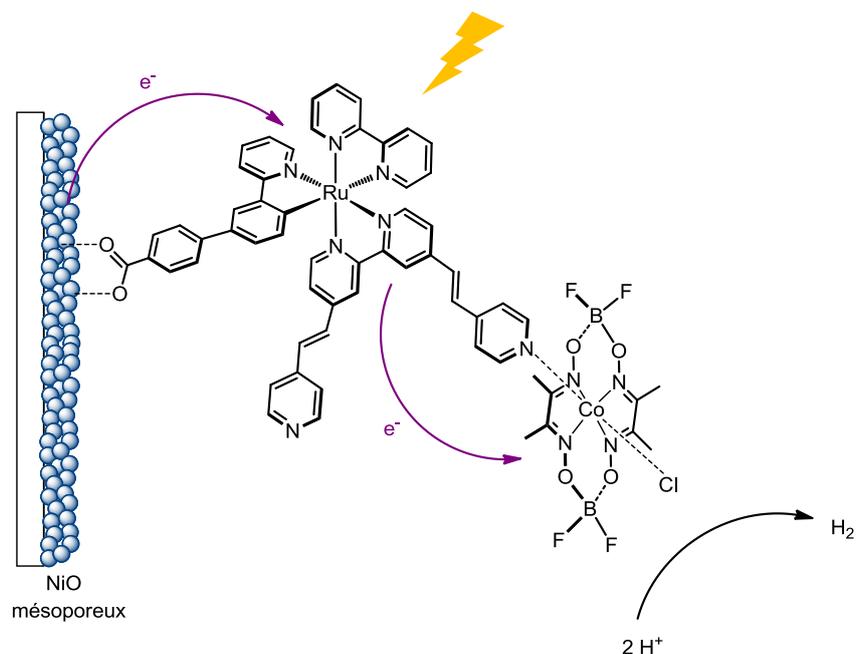


Figure 8. Structure de la photocathode de production de H_2 développée par le groupe de L. Wu.

Des photocourants cathodiques stables allant jusqu'à $20 \mu A.cm^{-2}$ ont été mesurés en tampon phosphate (0.1 M, pH 7) à un potentiel appliqué de 0.1 V vs NHE. Le dépôt préliminaire d'une fine couche d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) par ALD (Atomic Layer Deposition) s'est révélé primordial au maintien d'une bonne activité. En effet, les auteurs proposent que cette couche isolante joue un rôle majeur dans le ralentissement des processus de recombinaison de charge entre le photosensibilisateur réduit et les lacunes électroniques générées dans le semi-conducteur.

4. Cellules photo-électrocatalytiques tandem de dissociation de l'eau

La description des premières photocathodes à colorants pour la production de H_2 a tout naturellement conduit à la construction de cellules photo-électrocatalytiques tandem capables de réaliser la dissociation complète de l'eau. En effet, malgré les photocourants modestes généralement mesurés pour les photocathodes de réduction des protons, plusieurs groupes se sont intéressés à leur association avec des photo-anodes d'oxydation de l'eau, au sein de dispositifs intégrés.

En 2012, A. Mozer et coll. ont ainsi décrit la construction d'une photocathode de production d'hydrogène par sensibilisation d'un film de NiO par un chromophore organique de type « push-pull ». ⁵⁰ Ce colorant complexe présente notamment un groupement triarylamine comme donneur d'électron et une unité perylène mono-imide comme unité acceptrice. Le potentiel de réduction de l'état excité de ce colorant, généré sous irradiation stationnaire, est suffisamment bas pour permettre la réduction directe des protons par le chromophore, en l'absence de tout catalyseur. Utilisé en combinaison avec une photoanode de $BiVO_4$ (matériau photosensible catalysant l'oxydation de l'eau en dioxygène) dans une configuration à deux électrodes et sans application d'un

potentiel externe, ce système est capable de générer un photocourant stable de $2.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en solution aqueuse (Na_2SO_4 , pH 7). La production d'hydrogène a été confirmée, révélant un rendement faradique de l'ordre de 80 à 90 %. La détection de l'oxygène généré à la photoanode n'a cependant pas été réalisée par les auteurs.

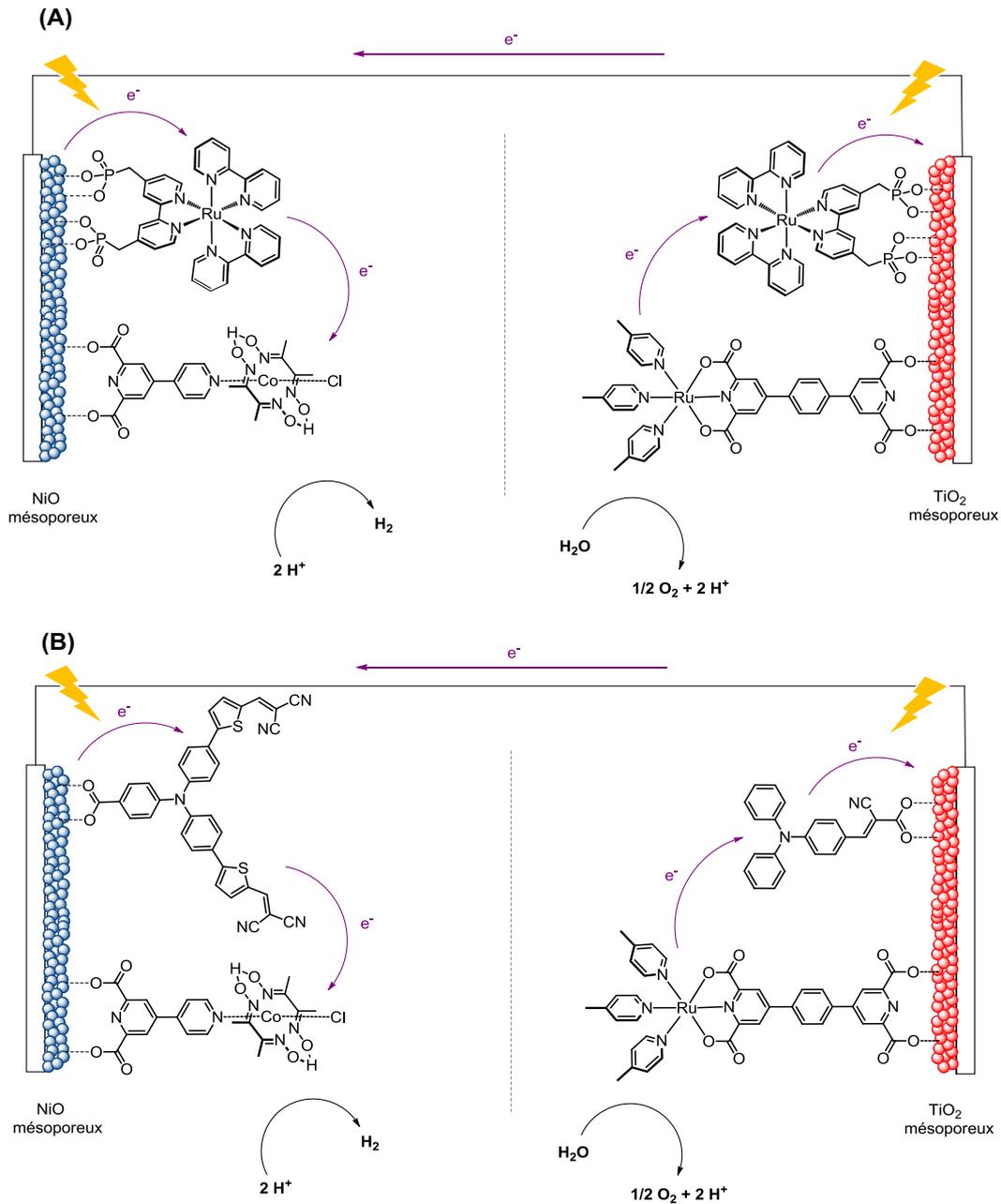


Figure 9. Structures des cellules photo-électrocatalytiques de dissociation totale de l'eau, proposées par le groupe de L. Sun.

Fin 2014, le groupe de L. Sun a décrit une cellule photo-électrochimique totalement moléculaire pour la photodissociation de l'eau en H_2 et O_2 (**Figure 9**, dispositif A).⁵¹ La construction du compartiment cathodique repose ici sur la co-sensibilisation d'un film de NiO par un chromophore de ruthénium et une cobaloxime, *via* des fonctions de greffage robustes (phosphonate et picolinate, respectivement). La photo-anode, quant à elle, résulte du co-greffage sur un film de TiO₂ du même

colorant de ruthénium, associé à un catalyseur d'oxydation de l'eau particulièrement efficace.¹² L'association de ces deux électrodes en une cellule complète a permis de générer des photocourants de $25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sous irradiation lumineuse intense ($300 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) et de $12 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une irradiation lumineuse plus modeste ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cependant, les photocourants mesurés souffrent d'une faible stabilité et n'ont pas pu être définitivement attribués à une activité de photoproduction de H_2 , en l'absence de détection du gaz.

En 2015, le même groupe a substitué les acides carboxyliques, précédemment utilisés comme fonction d'ancrage du catalyseur, par des acides phosphoniques. Par ailleurs, les photosensibilisateurs à base de ruthénium ont été remplacés par des colorants organiques.⁵² Le positionnement judicieux des fonctions de greffage permet de faciliter l'injection d'électrons dans le TiO_2 à la photo-anode, et l'injection de lacunes électroniques dans le NiO à la photocathode. La construction de la cellule photo-électrocatalytique (**Figure 9**, dispositif B) associée a permis de mesurer des photocourants de l'ordre de $70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sous irradiation lumineuse intense sur les deux faces du dispositif. Cependant, le rendement faradique de production d'hydrogène reste modeste ($\eta = 55 \%$). Les auteurs ont attribué ce résultat à la diffusion d'une partie de l'hydrogène dissous en solution vers la photo-anode où il peut être de nouveau oxydé en proton. Du point de vue de la stabilité en condition de fonctionnement, ce dispositif reste relativement fragile. Après 10 minutes d'irradiation continue, seul 60 % du photocourant initial est maintenu.

Décrits au cours de ma thèse, ces dispositifs constituent une première preuve de concept quant à l'élaboration de dispositifs moléculaires capables de réaliser la photodissociation complète de l'eau en H_2 et O_2 . Il est cependant intéressant de noter que malgré la très grande diversité de catalyseurs de réduction des protons disponibles à ce jour, la construction des photocathodes est principalement restée limitée à l'utilisation des cobaloximes. La nature relativement labile de la liaison de coordination assurant le maintien de la cobaloxime à la surface de la photo-électrode et la faible stabilité de ces catalyseurs en condition catalytique pourraient être l'une des causes des propriétés photo-électrocatalytiques relativement modestes observées jusqu'ici. Dans ce cadre, l'exploration de nouvelles sphères de coordination assurant la robustesse de la coordination et la stabilité catalytique des édifices constitue une piste intéressante pour l'amélioration des propriétés photo-électrocatalytiques de tels dispositifs de photoréduction des protons.

II. Catalyseurs de cobalt à sphère de coordination polypyridinique pour la réduction photo- et électrocatalytique des protons en hydrogène

Au cours des dernières décennies, de nombreux catalyseurs moléculaires de réduction des protons ont été décrits dans la littérature.⁵³ Les sites actifs des *hydrogénases*, enzymes impliquées

dans la réduction des protons en H_2 chez certains micro-organismes photosynthétiques,^{54,55} ont constitué une source importante d'inspiration pour l'ensemble de la communauté de la chimie moléculaire.⁵⁶⁻⁵⁹ En effet, l'activité remarquable de ces systèmes biologiques ne repose que sur l'utilisation de métaux de transition abondants et peu chers, comme le fer ou le nickel.⁵⁴ En parallèle de cette approche biomimétique, la chimie de coordination a également permis la synthèse de nouveaux catalyseurs, grâce à l'évaluation d'une large gamme de centres métalliques et de ligands abiotiques.^{4,6,60}

Bien que n'étant pas biologiquement pertinent dans le contexte de la réduction des protons, le cobalt s'est rapidement imposé comme l'un des métaux les mieux adaptés à la catalyse de cette réaction.⁴ La capacité de certains complexes de cobalt à réaliser la photoproduction de H_2 en conditions aqueuses a ainsi été démontrée dès 1979 grâce aux travaux pionniers de l'équipe de N. Sutin.⁶¹⁻⁶³ Ces résultats ont permis le développement de nombreux complexes de cobalt macrocycliques pour la réduction des protons en milieux organiques et aqueux. Notamment étudiées au sein du laboratoire, les cobaloximes, complexes de cobalt porteurs de ligands glyoximes, se sont rapidement imposés comme des catalyseurs particulièrement efficaces (**Figure 10**, complexes **Co.1** et **Co.2**).⁵ Les cobaloximes ont été l'objet de diverses études électrocatalytiques, photocatalytiques et mécanistiques, principalement en milieu organique.⁵

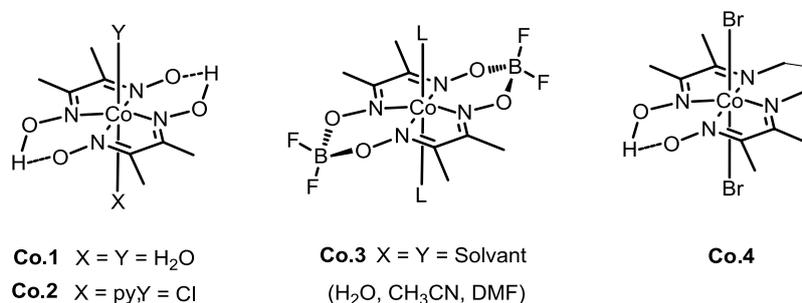


Figure 10. Structures de différents catalyseurs de cobalt à sphère de coordination oximique, pour la réduction des protons.

L'utilisation de ces complexes en conditions aqueuses, pertinentes pour la réduction des protons, est cependant limitée en raison de leur faible solubilité et de leur instabilité dans ce milieu. En effet, trois principaux mécanismes ont été proposés pour expliquer ce manque de robustesse en milieu aqueux : (i) la perte d'un ligand glyoxime, (ii) l'hydrolyse des fonctions oximes, ou encore (iii) l'hydrogénation intramoléculaire par transfert d'un hydruire métallique. Différentes approches ont alors été envisagées pour accroître la stabilité de ces composés. L'introduction de ponts $\{BF_2\}$ a ainsi conféré aux cobaloximes une stabilité accrue vis-à-vis de l'hydrolyse (**Figure 10**, complexe **Co.3**),^{64,65} tandis que l'utilisation d'un ligand tétradente de type diimine-dioxime a permis de réduire les réactions d'échange de ligand (**Figure 10**, complexe **Co.4**).⁶⁶

Une nouvelle génération de catalyseurs de réduction des protons, combinant un centre métallique de cobalt à des ligands polypyridiniques, a récemment émergée dans la littérature.⁶⁷ La très bonne stabilité de ces catalyseurs en conditions catalytiques a conduit de nombreux groupes à s'intéresser au développement de nouveaux systèmes photo- et électrocatalytiques homogènes de réduction des protons, basés sur cette sphère de coordination. Au cours des cinq dernières années, c'est plus d'une vingtaine de nouveaux complexes polypyridiniques de cobalt qui ont été synthétisés dans le cadre de la catalyse de réduction de l'eau. Ce dynamisme se caractérise par une large gamme de ligands explorés (**Figure 11** et **Figure 12**).

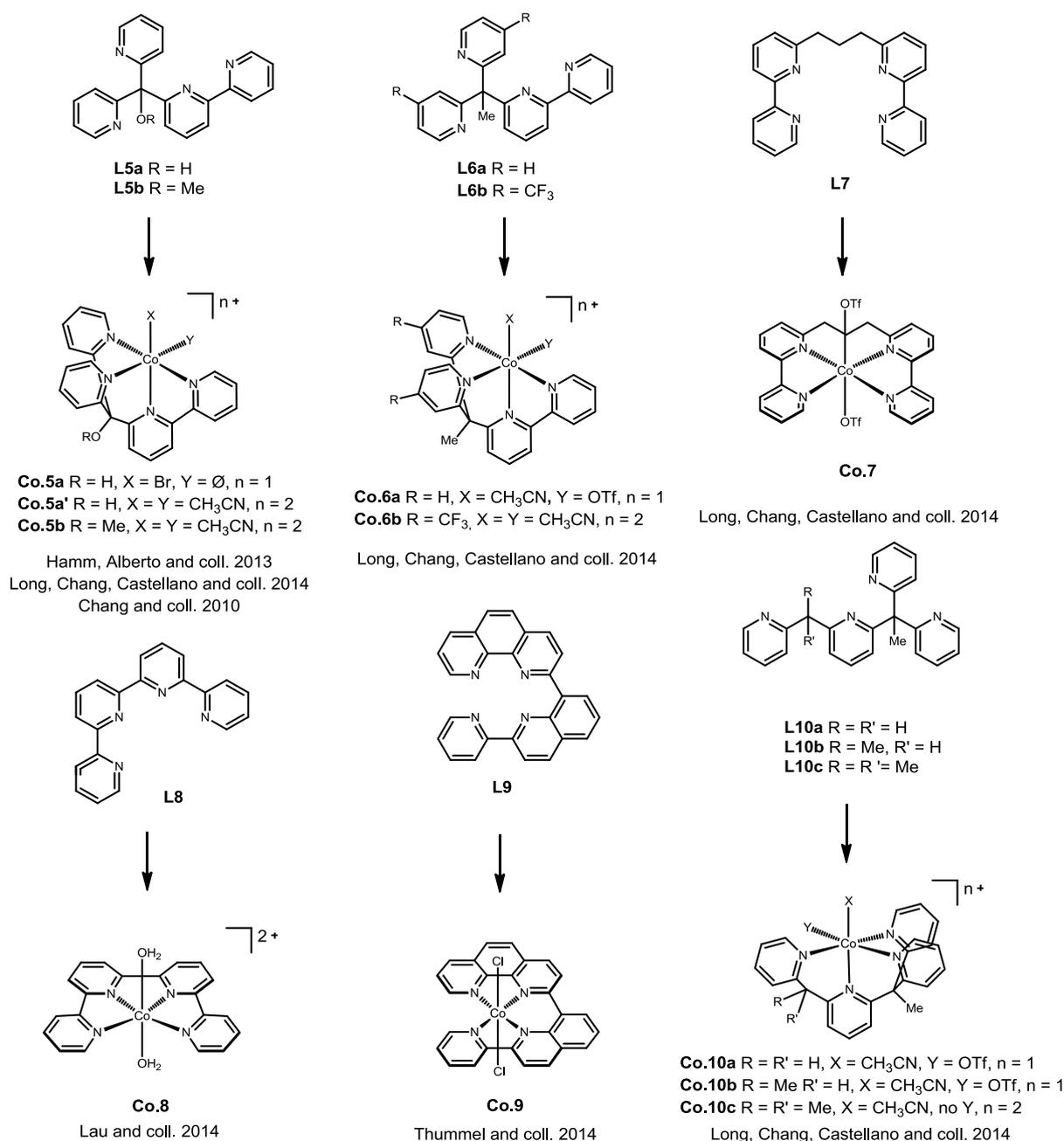


Figure 11. Structures des ligands tétrapyrindiniques et des complexes de cobalt(II) associés.

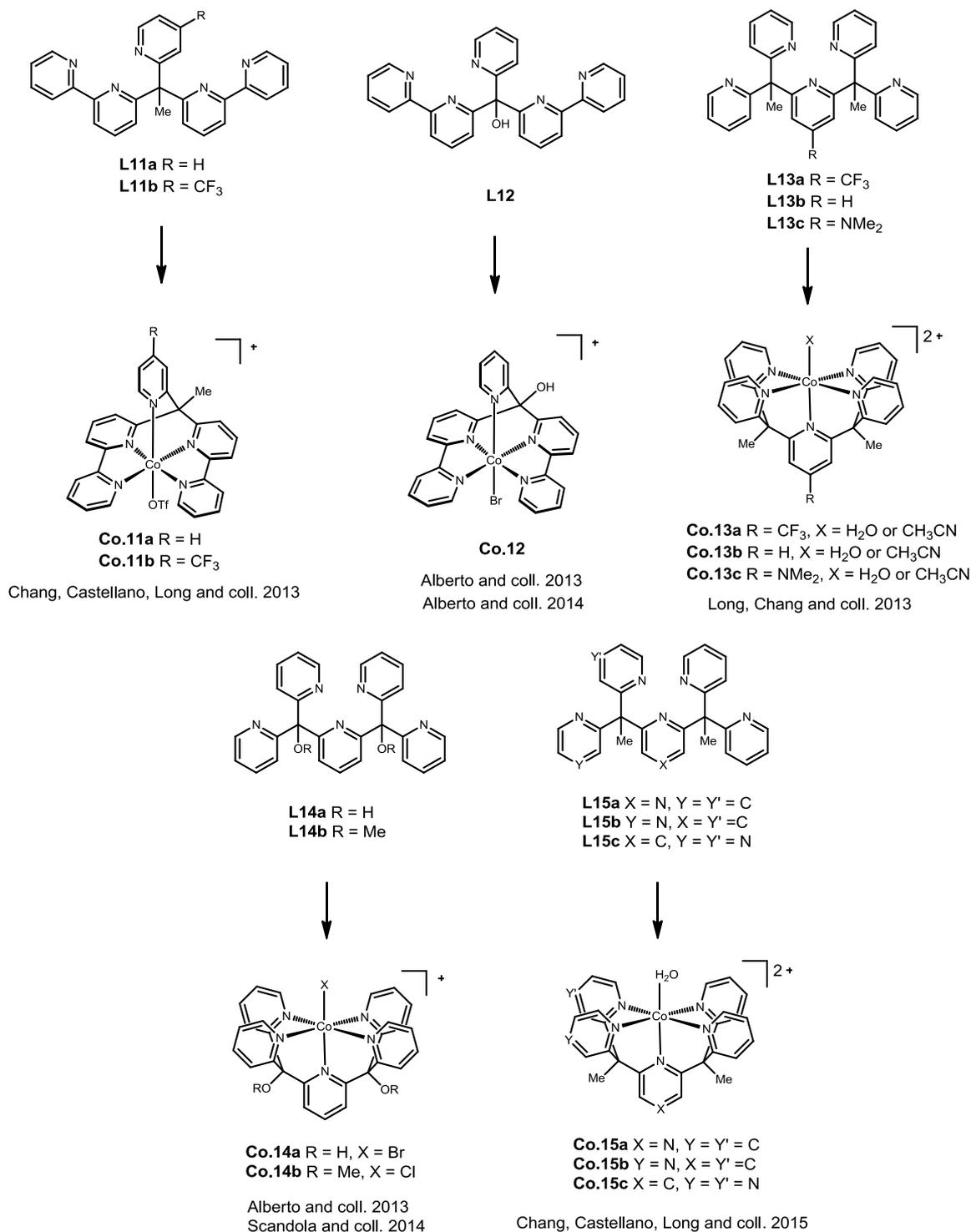


Figure 12. Structures des ligands pentapyridiniques et des complexes de cobalt(II) associés.

Après une présentation des différents mécanismes catalytiques de production d'hydrogène pouvant être envisagés pour un catalyseur de cobalt, nous nous proposons de mettre en évidence les relations existant entre la structure des ligands polypyridiniques et l'activité catalytique observée de leur complexe de cobalt en condition de photo- ou d'électrocatalyse.

1. Présentation des différents mécanismes catalytiques :

De nombreuses études mécanistiques ont été menées pour tenter d'élucider les différents chemins réactionnels suivis par les catalyseurs de cobalt lors de la réduction des protons en hydrogène.^{5,68-70} La formation d'un hydruure de cobalt, *via* la protonation d'un centre Co(I) généré dans le milieu réactionnel, est un intermédiaire-clé de tous les cycles catalytiques proposés jusqu'ici. On distingue deux principales classes de mécanismes selon la réactivité de cet hydruure : les mécanismes hétérolytiques et les mécanismes homolytiques (**Figure 13**).⁴

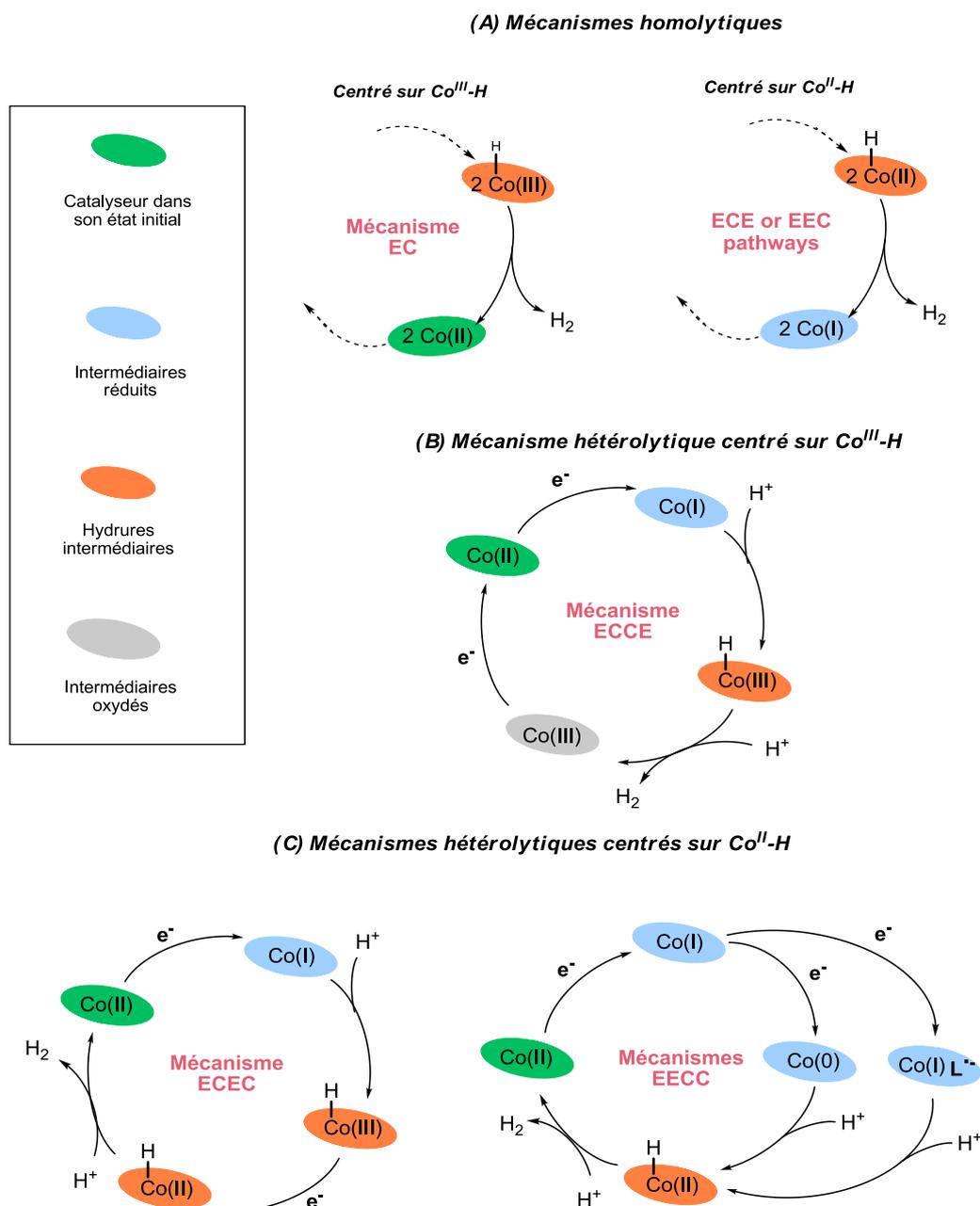


Figure 13. Mécanismes hétérolytiques et homolytiques proposés dans le cadre de la réduction des protons en H₂ par des complexes de cobalt(II).

Dans un mécanisme *hétérolytique*, l'attaque d'un hydrure métallique sur un proton conduit à la libération de H₂, avec la formation intermédiaire d'un complexe métal-dihydrogène. Au cours du cycle électrocatalytique, il est nécessaire de fournir au catalyseur deux électrons et deux protons. Ceux-ci peuvent être transférés au centre métallique de façon consécutive *via* un mécanisme de type EECC ou ECCE (avec E, une étape de transfert d'électron et C, une étape de transfert de proton) ou bien de façon alternée par un mécanisme de type ECEC (**Figure 13**, mécanismes B et C). La discrimination entre ces différents mécanismes s'avère généralement assez délicate. Elle ne peut être établie que dans les cas, où la seconde étape de réduction a lieu à des potentiels plus négatifs que la première étape.^{71,72} Cependant, l'introduction de motifs électro-actifs dans la sphère de coordination du centre métallique peut avoir une influence considérable sur le cycle catalytique et les performances de réduction des protons des différents complexes (**Figure 13**, mécanisme C). En stabilisant les bas degrés d'oxydation du cobalt, ces ligands vont en effet diminuer la basicité du centre Co^I généré dans le milieu réactionnel, nécessitant le recours à des acides plus forts pour réaliser la protonation du centre métallique. Dans le même temps, ces motifs électro-actifs vont également introduire un nouveau processus de réduction, centré sur le ligand. Ce processus est observé à un potentiel moins négatif que celui requis pour générer un centre Co⁰, permettant donc la formation d'une espèce doublement réduite. Cette espèce peut ensuite être protonée, conduisant probablement à la formation d'un hydrure de cobalt(II) catalytiquement actif.

Au cours d'un mécanisme *homolytique*, le dihydrogène est produit par réaction entre deux hydrures métalliques *via* une élimination réductrice (**Figure 13**, mécanisme A). Dès lors, chacun des centres métalliques de cobalt ne requiert plus qu'une réduction mono-électronique et une protonation, capables de générer les hydrures de cobalt catalytiquement actifs. Il est d'ailleurs intéressant de noter que l'utilisation d'acides forts est généralement requise pour permettre la production de H₂ *via* une espèce du type Co^{III}-H.⁵

Le groupe de J-M. Savéant a récemment démontré que ces différents mécanismes peuvent coexister simultanément ou que le passage de l'un à l'autre de ces mécanismes peut être réalisé par la simple modification des conditions expérimentales.⁷³ A ce jour, la nature du mécanisme mis en œuvre dans le cas des complexes polypyridiniques de cobalt n'a pas encore été étudiée. Un mécanisme impliquant la formation d'un hydrure de cobalt(II) paraît cependant raisonnable au regard des résultats obtenus sur les cobaloximes. En effet, dans le cas des cobaloximes et de leur analogues diimine-dioxime, des calculs de DFT ont permis de montrer qu'un mécanisme hétérolytique impliquant un hydrure de Co(II) était très probablement privilégié.^{70,74,75}

Dans les paragraphes suivants, les différents systèmes photocatalytiques de réduction des protons par des complexes polypyridiniques de cobalt existant à ce jour dans la littérature seront

décrits. Nous tâcherons notamment de mettre en évidence les différents mécanismes photocatalytiques conduisant à la formation d'un composé réduit à un électron de type Co^{I} puis de faire apparaître les relations existant entre la structure des ligands polypyridiniques et l'activité catalytique observée. Enfin, les études électrocatalytiques qui ont été réalisées sur cette nouvelle famille de catalyseurs seront détaillées.

2. Etudes photocatalytiques :

L'activité photocatalytique des différents complexes polypyridiniques a été évaluée en condition homogène, en présence d'un photosensibilisateur capable de collecter l'énergie lumineuse et d'un donneur d'électron sacrificiel. L'un des principaux attraits de cette famille de composés est leur stabilité à l'hydrolyse et au transfert d'hydrure intramoléculaire, qui a notamment permis leur évaluation en conditions purement aqueuses. Dans la majorité des cas, la formation de colloïdes métalliques ou de nanoparticules de cobalt a été exclue grâce à la réalisation d'expériences supplémentaires en présence de mercure, ou par des mesures de diffusion dynamique de la lumière (*DLS – Dynamic Light Scattering*) au terme de la catalyse. Les structures des principaux colorants utilisés avec les catalyseurs polypyridiniques de cobalt sont représentés en **Figure 14**.

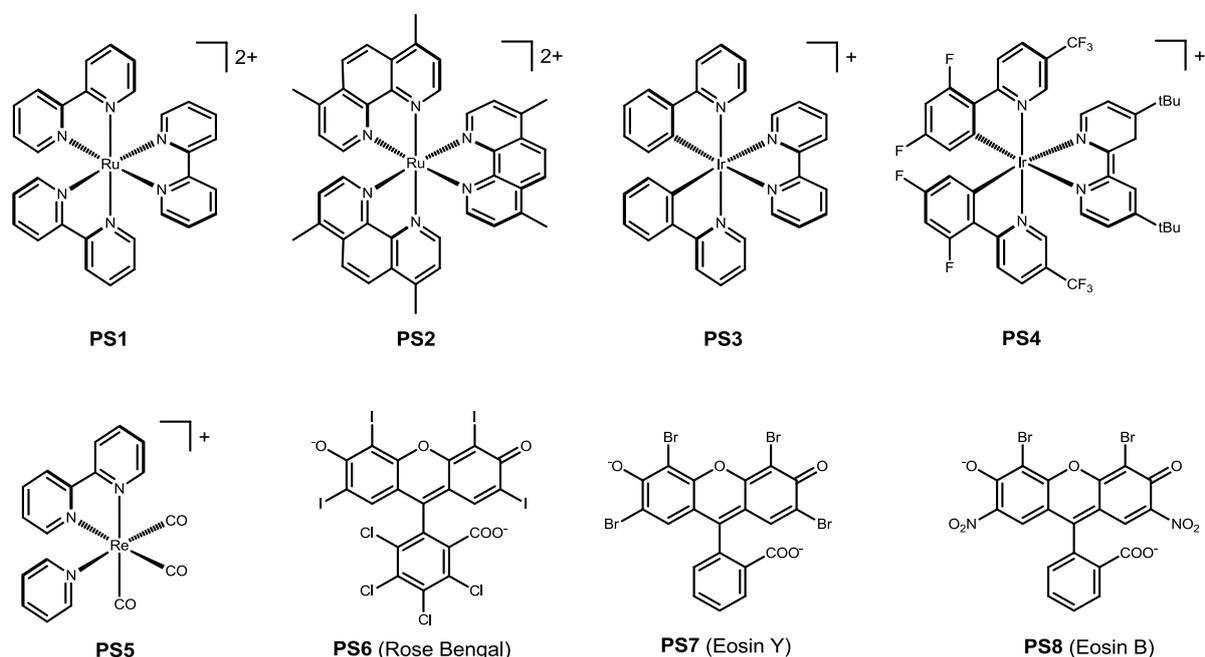


Figure 14. Structures des principaux photosensibilisateurs utilisés en combinaison avec les catalyseurs polypyridiniques de cobalt de pour la photoréduction des protons.

i. Considérations mécanistiques :

Ces différents photosensibilisateurs jouent un rôle important dans l'initiation du cycle catalytique de la production de H₂. En effet, en condition photocatalytique, le potentiel du milieu réactionnel est imposé par le colorant sélectionné. Selon le couple redox du photosensibilisateur impliqué dans la réduction du catalyseur, deux principaux mécanismes peuvent être identifiés. Dans un mécanisme de désactivation oxydante (**Figure 15**, mécanisme A), la réduction du centre Co^{II} est réalisée par le colorant dans son état excité (**PS***). Lorsqu'un mécanisme de désactivation réductrice est privilégié (**Figure 15**, mécanisme B), c'est le colorant réduit (**PS⁻**) généré par la réduction de **PS*** par le donneur d'électron sacrificiel qui est responsable de la réduction du centre Co^{II}. Quel que soit le mécanisme suivi, il est important de noter que la concentration en équivalents réducteurs disponibles en solution est contrôlée par des processus mono-électroniques photo-induits. L'un des principaux obstacles à surmonter dans le cadre de la photocatalyse pour la production de H₂ est donc de permettre la bonne adéquation entre les processus mono-électroniques photo-induits et l'étape catalytique finale multi-électronique. La plupart des études mécanistiques se sont donc intéressées à identifier la principale voie de désactivation du photosensibilisateur à l'état excité, par le recours à des mesures de spectroscopies d'absorption transitoires.

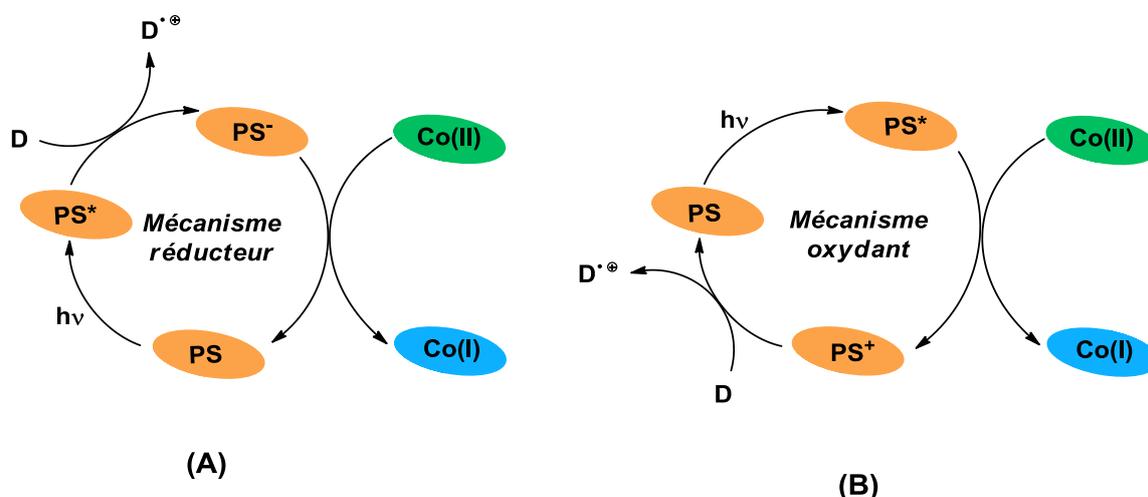


Figure 15. Mécanismes de désactivation redox du photosensibilisateur excité dans le cadre de la production photocatalytique de H₂ par des catalyseurs de cobalt à ligand polypyridinique (premier transfert électronique).

Les travaux originaux de N. Sutin sur la photogénération de H₂ en condition homogène en présence des complexes [Co(bpy)₃]²⁺ et **PS1**, ont permis de démontrer que la nature du donneur d'électron sacrificiel était capable d'influencer le mécanisme suivi. Ainsi, alors qu'un mécanisme de désactivation oxydante est préféré en présence de TEOA,^{76,77} c'est un mécanisme de désactivation réductrice qui est proposé lorsqu'un tampon ascorbate est utilisé.^{62,63,76} Dans le cas des systèmes photocatalytiques développés à partir des complexes polypyridiniques, un mécanisme de désactivation réductrice est généralement proposé comme le plus favorable.⁷⁸ Il a ainsi été démontré

que le complexe **Co.11a** n'était pas en mesure d'oxyder **PS1***, alors que la constante de désactivation déterminée pour le mécanisme réducteur en présence d'un tampon ascorbate (pH = 4) est de $2.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.⁷⁹ Il a également été montré que le mécanisme de désactivation oxydante de **PS1*** par **Co.6a** était thermodynamiquement défavorable.⁷⁸ Au contraire, pour le système photocatalytique composé de **Co.14b** et **PS1** dans un tampon ascorbate (pH = 4), les deux mécanismes sont thermodynamiquement possibles. Les constantes de désactivation associées à chacun des deux mécanismes ont été déterminées *via* des expériences de fluorescence en présence de concentrations croissantes de **Co.14b** ($3.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ou d'ascorbate ($1.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), respectivement. Bien que le mécanisme de désactivation oxydante soit favorisé à l'état stationnaire, c'est finalement le mécanisme de désactivation réductrice qui domine en conditions catalytiques. En effet, des expériences de photolyse laser ultrarapide (*laser flash photolysis*) en conditions catalytiques ont permis de mettre en évidence la formation de **PS⁻** via une étape bimoléculaire avec une constante de vitesse de $5.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'utilisation de ces méthodes photophysiques ne donne cependant accès qu'à des informations sur la nature du premier transfert électronique (**Figure 15**). En effet, à ce jour peu de méthodes permettent d'élucider le devenir du centre Co^{I} photogénéré. Dans ce cadre, les travaux de P. Hamm et coll. associant détection résolue en temps de l'hydrogène produit au cours du processus catalytique et calculs thermodynamiques, ont permis de proposer un mécanisme complet pour la réduction de l'eau par le complexe **Co.5a**, en condition photocatalytique.⁸⁰ Impliquant des hydrures de cobalt, ces résultats sont en accord avec les données mécanistiques présentées précédemment et principalement obtenues au travers d'études électrocatalytiques.

ii. Relations structure-activité :

Les activités photocatalytiques mesurées ne permettent pas toujours la détermination simple de relation structure-activité, en raison des différences dans les conditions expérimentales utilisées pour évaluer les différents systèmes. En effet, on observe une grande diversité dans les conditions photocatalytiques utilisées selon les auteurs. Les sources lumineuses (LED, lampe Xe, simulateur solaire...), les solvants (organiques, mixtes ou aqueux), les donneurs sacrificiels ou encore les ratios entre les différents partenaires du milieu catalytique sont autant de variables qui rendent toute rationalisation délicate. Cependant, il apparaît nettement que la structure du ligand et la sphère de coordination du cobalt peuvent fortement affecter les performances des catalyseurs étudiés. Dans ce cadre, nous avons tenté d'identifier certains des paramètres structuraux les plus marquants de ces systèmes et de comparer leur influence sur les propriétés catalytiques. Une analyse détaillée de ces études photocatalytiques a par ailleurs fait l'objet d'une revue récente.⁶⁷

- La denticité des ligands polypyridiniques :

La denticité du ligand polypyridinique semble être un paramètre important, capable de moduler l'activité catalytique des complexes étudiés. Dans un effort d'évaluation et de comparaison des catalyseurs, Chang et coll. ont ainsi synthétisé une série de ligands tétradentes **Co.10a-c**, basés sur la structure Py₅Me (**Co.13b**).⁷⁸ La comparaison des propriétés catalytiques des complexes **Co.10a** (1550 TONs) et **Co.13b** (300 TONs) a permis de révéler la supériorité de la sphère de coordination plus « ouverte » des catalyseurs portant un ligand tétradente. Ce résultat doit cependant être nuancé en regard de l'encombrement stérique du ligand tétradente. En effet, pour les complexes **Co.10b** (250 TONs) et **Co.10c** (225 TONs), dont l'encombrement du centre catalytique est supérieur à celui du complexe **Co.10a** (1550 TONs), on observe une activité quasiment identique à celle observée dans le cas de l'analogue pentavalent **Co.13b** (300 TONs).

Il apparaît ainsi que le recours à des ligands polypyridiniques tétradentes et peu encombrés contribue à l'amélioration de l'activité catalytique de réduction des protons des complexes de cobalt qui leur sont associés.

- la configuration *cis* ou *trans* des sites de coordination labiles :

Les complexes polypyridiniques de cobalt(II), décrits dans la littérature dans le contexte de la réduction des protons, sont exclusivement hexacoordinés. Au-delà du ligand polypyridinique, la sphère de coordination du complexe est donc généralement complétée par des ligands monodentes, plus ou moins labiles (halogénures ou molécules de solvants, typiquement). L'utilisation de ligand tétradente est donc à l'origine de l'existence des configurations *cis* ou *trans*, pour chacun des complexes concernés. Afin d'étudier l'influence de ces configurations sur les propriétés photocatalytiques de production de H₂, le groupe de F. Castellano a réalisé l'évaluation comparative des complexes **Co.6a** (1850 TONs), **Co.8** (200 TONs) et **Co.7** (150 TONs) sous des conditions identiques.⁷⁸

*Les catalyseurs offrant une configuration *cis* présentent une activité photocatalytique nettement supérieure à celle mesurée pour les complexes de configuration *trans*.*

- la nature des ligands labiles :

De nombreux ligands monodentes ont été utilisés afin de compléter la sphère de coordination des complexes polypyridiniques de cobalt. Cette variabilité est principalement liée au choix du sel de cobalt retenu pour la métallation du ligand, mais peut également être associée à des questions de solubilité. Qu'il s'agisse de mono-anion (Cl⁻, Br⁻, TfO⁻) ou de molécule de solvant (CH₃CN, H₂O), le rôle de ces ligands est difficile à mettre en évidence. Il est généralement admis que la formation d'un hydrure de cobalt au cours du processus catalytique de réduction des protons est

associée au déplacement de l'un de ces ligands labiles. Ainsi la nature du ligand monodente coordonné au centre métallique pourrait moduler l'activité catalytique en favorisant, ou ralentissant, la formation de l'hydruure de cobalt. Cependant, il est important de noter que la forme sous laquelle le centre métallique sera régénéré en fin de cycle catalytique est notamment dépendante des conditions expérimentales retenues. Ainsi, le centre métallique peut être régénéré sous une forme solvatée, ou bien coordonné à un ligand monodente ajouté en excès dans le milieu catalytique. Néanmoins, dans le cas de ligands aminopyridiniques pentadentes, la comparaison des propriétés photocatalytiques de quatre complexes portant des ligands monodentes plus ou moins coordinants (Cl^- , NO_3^- , TfO^- , H_2O) a révélé une activité nettement supérieure pour le complexe portant un ligand chlorure, en comparaison de celui portant un nitrate.⁸¹ Afin de comprendre ce résultat contre-intuitif, le groupe de X. Wang a réalisé des expériences de spectroscopie RMN en présence d'une source de protons. Ces études semblent démontrer clairement la décooordination et la protonation de l'un des bras pyridiniques, en milieu acide.

Le rôle joué par les ligands labiles coordonnés au centre métallique est encore peu clair. Les résultats récents démontrent cependant qu'ils peuvent influencer de manière significative les propriétés catalytiques des complexes polypyridiniques. Il semble donc nécessaire que des études supplémentaires soient réalisées sur ce sujet afin de mieux comprendre comment ils interviennent au cours du cycle catalytique.

- les effets électroniques des substituants des ligands :

La première famille de ligands polypyridiniques pentadentes étudiée par Chang et coll. présentait différents substituants en position *para* de la pyridine centrale : groupement électro-attracteur ($-\text{CF}_3$) dans **Co.13a**, groupement électrodonneur ($-\text{NMe}_2$) dans **Co.13c** ou simple proton dans le cas de **Co.13b**.⁸² Il est intéressant de remarquer que l'activité électrocatalytique de cette série de complexe semble très nettement contrôlée par les effets électroniques. Ainsi, **Co.13a** se révèle près de deux fois plus actif que ne l'est **Co.13c**. Cette différence de réactivité pourrait être attribuée à la plus grande réductibilité du complexe **Co.13a**, facilitant alors la génération des bas degrés d'oxydation requis au cours du cycle catalytique. Lorsqu'une approche similaire a été appliquée à la construction des séries de complexes **Co.6a-b** et **Co.11a-b**, la tendance précédemment observée n'a cependant pas été maintenue.⁷⁸ En effet, les complexes **Co.6b** (400 TONs) et **Co.11b** (1390 TONs), portant des ligands appauvris, se sont révélés moins actifs que les complexes **Co.6a** (1850 TONs) et **Co.11a** (1630 TONs). Des calculs DFT ont été entrepris sur les complexes **Co.6a** et **Co.6b**, permettant de démontrer une diminution significative de la rétrodonation depuis le centre métallique réduit vers les orbitales π^* du ligand dans le cas de **Co.6b**. Ce phénomène conduit à une très forte stabilisation de l'état Co^I , désormais moins réactif.

Les effets électroniques des substituants du ligand polypyridiniques jouent un rôle central dans les propriétés photocatalytiques des catalyseurs synthétisés. En effet, ils permettent notamment de moduler les propriétés redox du centre métallique. Cependant, les conséquences de l'introduction de groupements électro-actifs au sein du ligand ne sont pas aisément prévisibles et le recours à des calculs de chimie théorique semble nécessaire à la bonne compréhension de leur influence sur les propriétés catalytiques des complexes de réduction des protons.

- introduction de ligands électro-actifs :

La présence d'un motif bipyridine au sein de la sphère de coordination des ligands polypyridiniques est à l'origine de deux principaux phénomènes. Tout d'abord, les systèmes bipyridiniques se révèlent largement plus contraints que ne le sont les systèmes pyridiniques en raison de la relativement faible flexibilité de ce motif. Le recours à des systèmes contraints a notamment été proposé afin de privilégier le passage par des états relativement peu stables (dits « entatiques »), favorisant ainsi une catalyse rapide. Cet effet a d'ailleurs été mis en avant par le groupe de R. Alberto pour justifier la supériorité de l'activité catalytique de **Co.12** (1380 TONs), en comparaison de **Co.14a** (1180 TONs).⁸³ Cependant, on peut noter que les ligands bipyridiniques peuvent également jouer un rôle redox important dans la gamme de potentiel considérée et ainsi affecter de manière significative les propriétés catalytiques du système. Ainsi, les complexes **Co.11a-b** (1630 et 1390 TONs, respectivement), présentant un motif bipyridine au sein de leur sphère de coordination, présentent des propriétés catalytiques largement supérieures à celles observées dans le cas de **Co.13a-c** (environ 300 TONs, pour chacun des complexes de cette série).⁷⁹

Par ailleurs, Chang et coll. ont étudié les effets du remplacement de cycles pyridiniques par des motifs pyrazine sur les propriétés catalytiques de systèmes pentadentes inspirés du complexe **Co.13b**. Les pyrazines sont bien connues pour se réduire à des potentiels beaucoup moins négatifs que les pyridines et pourraient ainsi faciliter la double réduction du catalyseur. La série de complexe **Co.15a-c** a permis d'explorer l'influence de la position et du nombre de groupes électro-actifs sur les performances catalytiques.⁸⁴ Le complexe **Co.15b** (450 TONs), portant une pyrazine en position équatoriale, présente ainsi une activité photocatalytique supérieure à celle du complexe **Co.13b** (300 TONs). Lorsque la pyrazine est introduite en position axiale dans **Co.15a** (200 TONs), il est cependant intéressant de noter qu'elle a une influence négative sur l'activité catalytique. Des calculs théoriques ont ainsi permis de montrer qu'elle jouait alors le rôle d'un « puits à électron ». L'introduction d'un second motif pyrazine dans **Co.15c** (180 TONs) conduit, là aussi, à une diminution de l'activité photocatalytique.

Ces résultats semblent indiquer que la présence d'un processus électrochimique centré sur le ligand dans la gamme de potentiel considérée peut participer à l'amélioration des propriétés

catalytiques des complexes polypyridiniques concernés. Cependant, la compréhension des modifications de la structure électronique des complexes apparaît primordiale afin de mieux comprendre l'origine des propriétés photocatalytiques observées.

3. Études électrocatalytiques :

La caractérisation électrochimique et l'évaluation des propriétés électrocatalytiques d'un catalyseur sont des étapes importantes du développement de nouvelles espèces catalytiques. En raison de leur solubilité et de leur grande robustesse aux réactions d'hydrolyse, les complexes polypyridiniques de cobalt ont généralement été étudiés en conditions aqueuses, pertinentes dans le cadre de la comparaison avec les expériences réalisées en conditions photocatalytiques. Bien que ces études ne permettent pas encore une compréhension univoque des mécanismes à l'œuvre, il semble aujourd'hui clair que la structure du ligand, et notamment la présence de motifs électro-actifs, peuvent affecter de façon importante les mécanismes suivis par les catalyseurs, et ainsi leurs performances.

Dans les paragraphes suivants, nous nous sommes donc intéressés aux différents systèmes polypyridiniques évalués en condition électrocatalytique à ce jour, et dont les performances sont rassemblées au **Tableau 1**. Nous nous sommes particulièrement attachés à distinguer les catalyseurs développant un mécanisme centré sur le métal uniquement, de ceux pour lesquels le ligand polypyridinique joue un rôle au cours du cycle catalytique.

i. Processus électrocatalytique centré exclusivement sur le métal

Co.5b est le premier complexe polypyridinique de la littérature à présenter des propriétés de réduction électrocatalytique des protons en H₂.⁸⁵ Enregistré dans l'acétonitrile, le voltampérogramme de **Co.5b** présente deux processus électrochimiques réversibles à -0.81 V et +0.87 V vs SCE. Ces processus ont été attribués aux deux couples du centre métallique, Co^{III/I} et Co^{III/II}, respectivement. L'ajout d'une quantité croissante d'acide trifluoroacétique (TFA) permet le développement d'une vague électrocatalytique à proximité du couple Co^{III/I}. Des électrolyses à potentiel contrôlé (à -1.0 V vs SCE) ont permis de confirmer que cette vague catalytique était associée à une production de H₂, avec un rendement faradique quasi-quantitatif. Il est intéressant de noter que le courant catalytique atteint un plateau, indépendant de la vitesse de balayage, pour des concentrations élevées en acide. Ce phénomène est caractéristique de conditions de « cinétique pure », dans lesquelles la diffusion de l'espèce catalytique hors de la couche de réaction est compensée par sa réaction rapide avec les protons. La valeur atteinte par ce plateau catalytique se révèle être dépendante de la concentration en **Co.5b** dans le milieu, en accord avec les équations

régissant ce type de système. Ce comportement a permis de déterminer une fréquence de cycle catalytique (*TOF – Turnover Frequency*) de $40 \text{ mol}(\text{H}_2) \cdot \text{mol}(\text{catalyseur})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ à une concentration de 60 mM en TFA. Cependant, une dépendance linéaire à la concentration en acide dans le milieu a également été mise en évidence par les auteurs. Ce type de comportement a d'ores et déjà été observé pour de nombreux systèmes électrocatalytiques de production d'hydrogène par des catalyseurs à base de cobalt.

Le complexe **Co.5b** étant relativement peu soluble dans l'eau, ses propriétés électrochimiques ont été évaluées en milieu mixte (MeCN/H₂O 1:1). Dans ces conditions, l'ajout de TFA permet de nouveau d'observer le développement d'une vague électrocatalytique à un potentiel proche de celui du couple $\text{Co}^{\text{II/I}}$. Les complexes **Co.6a-b**, obtenus *via* le remplacement des groupements méthoxy de **Co.5b** par des méthyles, sont solubles en milieu aqueux et ont ainsi permis la réalisation de voltampérogrammes cycliques en tampon ascorbate (pH = 4), conditions similaires à celles utilisées pour les expériences de photocatalyse.⁷⁸ Le complexe **Co.6a** présente une vague électrocatalytique se développant à partir de -0.90 V vs SHE , correspondant au potentiel auquel on observe la formation de l'espèce Co^{I} dans le cas du complexe **Co.5b** analogue. Au contraire, dans le cas du complexe **Co.6b**, deux événements électrochimiques peuvent être observés. À -0.75 V vs SHE , on peut noter un premier processus non-catalytique qui a été attribué au couple $\text{Co}^{\text{II/I}}$, tandis qu'une vague catalytique a été identifiée à un potentiel proche de -0.90 V vs SHE . Ce comportement est probablement lié à une profonde réorganisation électronique due à l'introduction d'un groupement électro-attracteur dans le complexe **Co.6b**. Cette réorganisation pourrait être à l'origine d'une inversion des potentiels redox associés aux couples $\text{Co}^{\text{II/I}}$ et $\text{Co}^{\text{III-H/Co}^{\text{II-H}}$, l'hydrure de cobalt(II) étant à l'origine du processus catalytique. En outre, les courants catalytiques mesurés dans le cas du complexe **Co.6b** se révèlent significativement inférieurs à ceux mesurés pour le complexe **Co.6a**, confirmant la tendance observée en conditions photocatalytiques.

En parallèle, les auteurs ont également réalisé la synthèse et l'évaluation des propriétés des complexes **Co.13a-c** en tampon phosphate (pH = 7).⁸² Deux événements électrocatalytiques sont observés en voltampérométrie cyclique sur goutte de mercure. Un premier processus bien défini se développe à proximité du couple $\text{Co}^{\text{II/I}}$ (-1.0 V vs SHE , pour le complexe **Co.13b**), tandis qu'un second phénomène catalytique se développe à un potentiel légèrement plus négatif. Des électrolyses à potentiel contrôlé (à -1.3 V vs SHE) ont permis de mettre en évidence la très grande robustesse (55000 TON en 60h) et l'efficacité (rendement faradique quantitatif) du complexe **Co.13b**. Les propriétés électrocatalytiques de ce complexe ont ensuite pu être modulées grâce à l'introduction de groupement électro-attracteur (**Co.13a**) ou de groupement électro-donneur (**Co.13c**). On remarquera que les performances photocatalytiques de ces complexes sont intimement liées aux potentiels auxquels les processus électrocatalytiques de réduction des protons sont observés. Dans le cas du

complexe **Co.13a**, le premier processus catalytique a été étudié plus en détail grâce à des voltampérogrammes enregistrés sur électrode rotative (*RDE – Rotating Disk Electrode*) à différentes vitesses de rotation. Cette méthode a permis de mettre en évidence que la catalyse opérait sous contrôle diffusionnel.

Le mécanisme de réduction des protons par les complexes **Co.13a-c** a également été étudié dans l'acétonitrile, en présence d'acide acétique comme source de proton. Dans ces conditions, **Co.13b** présente deux vagues réversibles à +0.82 V vs SHE et -0.83 V vs SHE, attribuées au couples $\text{Co}^{\text{III/II}}$ et $\text{Co}^{\text{II/I}}$, respectivement. L'ajout d'une concentration croissante d'acide acétique au milieu catalytique est à l'origine d'un comportement inattendu. En effet, on observe la disparition progressive de la vague associée au couple $\text{Co}^{\text{II/I}}$, concomitamment à l'apparition d'une vague électrocatalytique à un potentiel légèrement plus négatif (-1.10 V vs SHE). Les auteurs ont attribué ce comportement à un processus d'anation (échange d'un ligand anionique labile) au niveau du centre métallique. En effet, l'anion acétate généré au cours du processus catalytique de réduction des protons se révèle capable de se coordonner au centre métallique, modifiant significativement le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II/I}}$. L'addition d'un seul équivalent d'un sel d'acétate permet ainsi un échange quantitatif de ligand, caractérisé par l'apparition d'un nouveau processus électrochimique à -1.18 V vs SHE. Quelle que soit la force de l'acide utilisé, on observe systématiquement que le développement de la vague catalytique à un potentiel proche couple $\text{Co}^{\text{II/I}}$ est associé à des processus d'anation par les bases conjuguées générées au cours des cycles catalytiques.

Bien que très similaire au complexe **Co.13b**, le complexe **Co.14b** décrit par Scandola et coll. ne semble pas subir de processus d'échange de ligand en conditions électrocatalytiques.⁸⁶ Étudié dans l'acétonitrile en présence d'une quantité croissante de TFA, **Co.14b** présente une vague catalytique se développant à un potentiel légèrement moins négatif que celui du couple $\text{Co}^{\text{II/I}}$. La production de H_2 via ce processus catalytique n'a cependant pas été confirmée par des expériences d'électrolyses couplées à des mesures en GC. L'hypothèse mécanistique émise par les auteurs suppose la formation d'un hydrure de cobalt(II), généré par la réduction d'un intermédiaire hydrure de cobalt(III). Aux fortes concentrations en acide, le potentiel auquel s'amorce la catalyse est cependant particulièrement peu négatif (-0.50 V vs SCE). Ce phénomène pourrait suggérer la protonation de l'un des bras pyridiniques de **Co.14b**, facilitant alors la réduction du complexe. Ce type de mécanisme a déjà été proposé dans le cadre de complexes aminopyridiniques structurellement proches.⁸¹

	Catalyseur	Electrode	Acide utilisé	Conditions	Co ^{II/I}	Surtension (±50 mV)	Potentiel appliqué	TON (durée)	Rendement faradique	Réf.
Milieux organiques et mixtes	Co.5b	Carbone vitreux	CF ₃ COOH	CH ₃ CN (0.1 M <i>n</i> Bu ₄ NPF ₆)	-0.81 V vs SCE	400 mV	-1 V vs SCE	n.i.	99%	
	Co.5b	Carbone vitreux	CF ₃ COOH	H ₂ O/CH ₃ CN 1:1 (0.1 mol.L ⁻¹ KNO ₃)	-1 V vs SCE	—	—	—	—	
	Co.9	Carbone vitreux	—	DMF (0.1 M <i>n</i> Bu ₄ NPF ₆)	-0.53 V vs SCE	—	—	—	—	
	Co.11a	Carbone vitreux	CH ₃ COOH	CH ₃ CN (0.1 M <i>n</i> Bu ₄ NPF ₆)	-1.20 V vs Fc ⁺ /Fc	530 mV	n.i.	n.i.	90%	
	Co.11b	Carbone vitreux	CH ₃ COOH	CH ₃ CN (0.1 M <i>n</i> Bu ₄ NPF ₆)	-1.14 V vs Fc ⁺ /Fc	460 mV	n.i.	n.i.	90%	
	Co.13b	Carbone vitreux	CH ₃ COOH ^a	CH ₃ CN (0.1 M <i>n</i> Bu ₄ NPF ₆)	-1.47 V vs Fc ⁺ /Fc ^b	500 mV	n.i.	n.i.	100%	
	Co.14b	Carbone vitreux	CF ₃ COOH	CH ₃ CN (0.1 M LiClO ₄)	-1.31 V vs SCE	—	—	—	—	
	Co.15a	Carbone vitreux	CH ₂ ClCOOH	CH ₃ CN (0.1 M <i>n</i> Bu ₄ NPF ₆)	-1.22 V vs Fc ⁺ /Fc	—	-1.5 V vs Fc ⁺ /Fc	n.i. (1h30)	>90%	
	Co.15b	Carbone vitreux	CH ₂ ClCOOH	CH ₃ CN (0.1 M <i>n</i> Bu ₄ NPF ₆)	-1.30 V vs Fc ⁺ /Fc	—	-1.5 V vs Fc ⁺ /Fc	n.i. (1h30)	>90%	
	Co.15c	Carbone vitreux	CH ₂ ClCOOH	CH ₃ CN (0.1 M <i>n</i> Bu ₄ NPF ₆)	-1.18 V vs Fc ⁺ /Fc	—	-1.5 V vs Fc ⁺ /Fc	n.i. (1h30)	>90%	
	Co.6a	Carbone vitreux	H ₂ O	Tampon ascorbate (0.3 M, pH 4)	-0.9 V vs SHE	—	—	—	—	
Co.9	Carbone vitreux	H ₂ O	Tampon phosphate (0.1 M, pH 7)	-0.4 V vs SHE	480 mV	—	—	—		

Milieux aqueux	Co.11a	Carbone vitreux	H ₂ O	Tampon ascorbate (0.3 M, pH 4)	-0.85 V vs SHE	—	—	—	—
	Co.10a	Carbone vitreux	H ₂ O	Tampon ascorbate (0.3 M, pH 7)	-1.0 V vs SHE	—	-1.20 V vs SHE	60 (3h)	100%
	Co.10b	Carbone vitreux	H ₂ O	Tampon ascorbate (0.3 M, pH 7)	-1.0 V vs SHE	—	-1.20 V vs SHE	40 (3h)	100%
	Co.10c	Carbone vitreux	H ₂ O	Tampon ascorbate (0.3 M, pH 7)	-0.8 V vs SHE	—	-1.20 V vs SHE	~0 (3h)	-
	Co.13a	Nappe de mercure	H ₂ O	Tampon phosphate (2 M, pH 7)	-0.84 V vs SHE	420 mV	—	—	—
	Co.13a	Carbone vitreux (EDT)	H ₂ O	Tampon phosphate (2 M, pH 7)	—	—	-0.963 V vs SHE	—	95%
	Co.13b	Nappe de mercure	H ₂ O	Tampon phosphate (2 M, pH 7)	-1.00 V vs SHE	660 mV	-1.30 V vs SHE	55 000 (60 h)	100%
	Co.13c	Nappe de mercure	H ₂ O	Tampon phosphate (2 M, pH 7)	-1.12 V vs SHE	—	—	—	—
	Co.15a	Nappe de mercure	H ₂ O	Tampon KPBS (1 M, pH 7)	-0.68 V vs SHE	—	-1.00 & -1.20 V vs SHE	n.i. (12h)	100%
	Co.15b	Nappe de mercure	H ₂ O	Tampon KPBS (1 M, pH 7)	-0.73 V vs SHE	—	-1.00 & -1.20 V vs SHE	n.i. (12h)	100%
Co.15c	Nappe de mercure	H ₂ O	Tampon KPBS (1 M, pH 7)	-0.75 V vs SHE	—	-1.00 & -1.20 V vs SHE	n.i. (12h)	100%	

a- Processus d'anation (échange d'anion coordonné).

b- Conversion en utilisant $E(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = +0.64 \text{ V vs SHE}$.

Tableau 1. Propriétés électrocatalytiques des complexes polypyridiniques de la littérature évalués en condition homogène

ii. Processus électrocatalytique assisté par le ligand polypyridinique

Le rôle des processus électrochimiques associés au ligand polypyridinique dans le cadre de la catalyse de réduction des protons en H₂ a été mis en évidence dans le cas des complexes **Co.11a-b** et **Co.9**.^{79,87}

Enregistré dans le DMF, le voltampérogramme cyclique de **Co.9** présente un processus d'oxydation réversible (à 0.43 V vs SHE) associé au couple Co^{III/I} et trois processus réversibles de réduction (à -0.53, -0.78 et -1.13 V vs SHE). Alors que le premier processus de réduction est attribué au couple Co^{II/I}, les deux vagues suivantes ont été associées à des processus de réduction centrés sur le ligand. En effet, le voltampérogramme du ligand non-coordiné révèle des processus électrochimiques réversibles à des potentiels similaires. Le comportement électrochimique du complexe **Co.9** est profondément modifié en conditions aqueuses, en raison de l'échange des ligands chlorures axiaux par des molécules d'eau. Cet échange est notamment mis en évidence par le couplage du processus électrochimique associé au couple Co^{III/I} avec la déprotonation de l'une des molécules d'eau coordonnée au centre métallique. Quelle que soit la valeur de pH du milieu, on observe la vague de réduction du couple Co^{II/I} à un potentiel fixe (-0.45 V vs SHE). Une vague catalytique, dont la position dépend du pH du milieu catalytique, est quant à elle observée à des potentiels légèrement plus négatifs sur l'un des processus électrochimiques mis en évidence sur le ligand. Ce résultat démontre donc l'intérêt d'introduire des motifs électro-actifs au sein des ligands polypyridiniques, afin de permettre la formation d'espèces doublement réduites et hautement réactives dans l'eau à des potentiels relativement peu négatifs.

Une situation similaire est observée pour les complexes **Co.11a-b** qui possèdent deux motifs bipyridiniques au sein de leur sphère de coordination. Le voltampérogramme cyclique de **Co.11a** dans l'acétonitrile présente trois processus de réduction à -1.20, -1.79 et -1.94 V vs Fc⁺/Fc, attribués au couple Co^{II/I} et à la réduction successive des deux bipyridines, respectivement. Le complexe **Co.11b**, portant un groupe électro-attracteur, subit une modification substantielle de ses propriétés électrochimiques. On observe ainsi un déplacement vers les potentiels les plus positifs du couple Co^{II/I} (≈ 60 mV) et des réductions associées au ligand (≈ 80 mV). Pour ces deux complexes, l'addition d'une quantité croissante d'acide acétique permet le développement de vagues catalytiques associées à une production de H₂ avec des rendements faradiques supérieurs à 90%. Ces processus catalytiques se développent à des potentiels proches de ceux des réductions centrées sur le ligand et présentent une forte dépendance à la concentration en acide dans le milieu. La réalisation d'expériences en conditions aqueuses n'a pas permis d'obtenir d'informations supplémentaires, la

production directe de H₂ à l'électrode se développant avant que le potentiel des couples catalytiques, centrés sur le ligand ne soient atteints.

La démonstration de l'activité photocatalytique des complexes polypyridiniques de cobalt pour la réduction de l'eau en hydrogène constitue l'objectif de la plupart des études publiées au cours des cinq dernières années. Dans ce cadre, les études électrochimiques et électrocatalytiques réalisées jusqu'ici demeurent relativement peu développées et largement parcellaires, ne permettant pas de dégager des relations structure-activité. La compréhension de ces systèmes requiert donc une meilleure analyse des propriétés électrocatalytiques de ces complexes.

III. État de l'art : un bref bilan

Les premières photocathodes moléculaires actives en production d'hydrogène ont été décrites au cours de ces travaux de thèse. Bien que des travaux soient prometteurs et encourageants, les activités photo-électrocatalytiques demeurent jusqu'ici relativement modestes en comparaison de celles mesurées sur les photo-anodes réalisant l'oxydation de l'eau. Des paramètres cruciaux régissant l'activité et la stabilité de ces édifices sont encore à évaluer et à optimiser. En particulier, la nature de l'assemblage moléculaire associant catalyseur et colorant constitue un élément-clef de la performance de ces dispositifs. En effet, en modulant les cinétiques associées aux différents processus photochimiques et électrochimiques, ces assemblages pourraient notamment participer à une amélioration des propriétés électrocatalytiques de ces systèmes. Similairement, le rôle joué par la fonction d'ancrage, responsable de la chimisorption à la surface du semiconducteur, est primordiale afin d'assurer la stabilité du dispositif et la communication électronique entre les différents partenaires moléculaires greffés et le semiconducteur. Enfin, malgré la très grande diversité de catalyseurs de réduction des protons existant dans la littérature, seule la famille des cobaloximes a jusqu'ici été intégrée à la construction de ces dispositifs moléculaires. Une amélioration sensible de l'activité catalytique pourrait alors provenir de l'utilisation de catalyseurs de cobalt à sphère de coordination polypyridinique, dont la stabilité et la performance en environnement aqueux ont été démontrées au cours des cinq dernières années.

La partie I de ce présent chapitre constitue le paragraphe final de la revue « Molecular cathode and photocathode materials for hydrogen evolution in photoelectrochemical devices », publiée au *Journal of Photochemistry and Photobiology C* (2015, 25, 90-105). La partie II, quant à elle, est adaptée de la revue « Recent developments in hydrogen evolving molecular cobalt(II)-polypyridyl catalysts », publiée dans *Coordination Chemistry Reviews* (2015, 304-305, 3-19).

Chapitre II :

Synthèse, caractérisation et étude des propriétés de nouvelles dyades photo-actives

Le développement de systèmes photosynthétiques moléculaires, capables de réaliser efficacement la conversion de l'énergie lumineuse en un potentiel électrochimique, a été abondamment étudié au cours des dernières décennies. Le potentiel ainsi généré peut alors être utilisé afin de réaliser différents processus catalytiques multi-électroniques, comme l'oxydation de l'eau, la réduction des protons ou encore la réduction du dioxyde de carbone. Dans ce cadre, la conception et la préparation de nouvelles dyades, associant au sein d'un même assemblage moléculaire un photosensibilisateur et une unité électro-active, se sont révélées particulièrement attrayantes. L'efficacité de ces assemblages repose principalement sur leur capacité à générer des états de séparation de charge de longue durée de vie *via* un transfert d'électron intramoléculaire photo-induit. Bien que le choix des deux partenaires impliqués soit fondamental, la nature du ligand pontant l'unité photosensibilisatrice au motif acceptant les électrons peut également jouer un rôle important sur les performances catalytiques de l'assemblage obtenu. En effet, la modulation des propriétés structurales et électroniques de ce ligand « pontant » peut agir significativement sur les constantes cinétiques des transferts électroniques à l'œuvre au sein de l'édifice photocatalytique final. Cependant, aucune tendance nette ne semble se dégager quant aux propriétés requises pour un ligand pontant efficace.⁸⁸

Dans ce cadre, le développement de nouvelles stratégies de synthèse, modulaires et performantes, est apparu comme particulièrement intéressant pour permettre l'assemblage et l'étude des propriétés photocatalytiques d'une grande diversité de dyades. Au cours de ce chapitre, nous nous proposons donc d'évaluer trois méthodologies de couplage entre un photosensibilisateur et une unité électro-active, à travers la synthèse de quatre nouvelles dyades photo-actives. En particulier, la réactivité de la triple liaison des alcynes terminaux sera exploitée à travers la préparation de deux de ces nouvelles dyades. Les assemblages synthétisés ont ensuite été caractérisés et leurs propriétés respectives évaluées.

I. Synthèse, caractérisation et propriétés d'un complexe hétérobinucléaire Ru-Cu

La cycloaddition azoture-alcyne catalysée au cuivre (*CuAAC – Copper-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition*) est l'un des exemples les plus célèbres de réactions de « chimie click ». ^{89,90} Généralement conduite dans des conditions douces, et orthogonale à la réactivité de la plupart des groupements fonctionnels organiques, cette réaction de couplage constitue un outil incontournable de la synthèse organique moderne. Dans ce cadre, nous avons donc entrepris la préparation et la caractérisation d'un nouveau complexe hétérobinucléaire Ru-Cu *via* une étape de couplage de type CuAAC. L'étude des propriétés photophysiques de ce composé a été réalisée en collaboration avec le groupe de M.R. Wasielewski du Département de Chimie de la *Northwestern University*, située à Evanston (IL, USA).

1. Choix et synthèse des partenaires :

i. L'unité photosensibilisatrice :

En raison de leur comportement photophysique largement étudié et des nombreuses méthodologies de synthèses disponibles permettant la préparation de composés fonctionnalisés, les complexes polypyridiniques de ruthénium(II) constituent une famille de photosensibilisateurs fiables, performants et adaptables. ⁹¹ Le laboratoire disposant d'ailleurs de compétences dans la synthèse de systèmes photocatalytiques reposant sur des unités photosensibilisatrices à base de ces complexes polypyridiniques de ruthénium(II), ^{49,92} nous avons décidé de développer la synthèse d'un complexe de ruthénium(II) fonctionnalisé par un alcyne terminal disponible pour une réaction de couplage de type CuAAC (**Figure 16**, complexe **Ru-epip**).

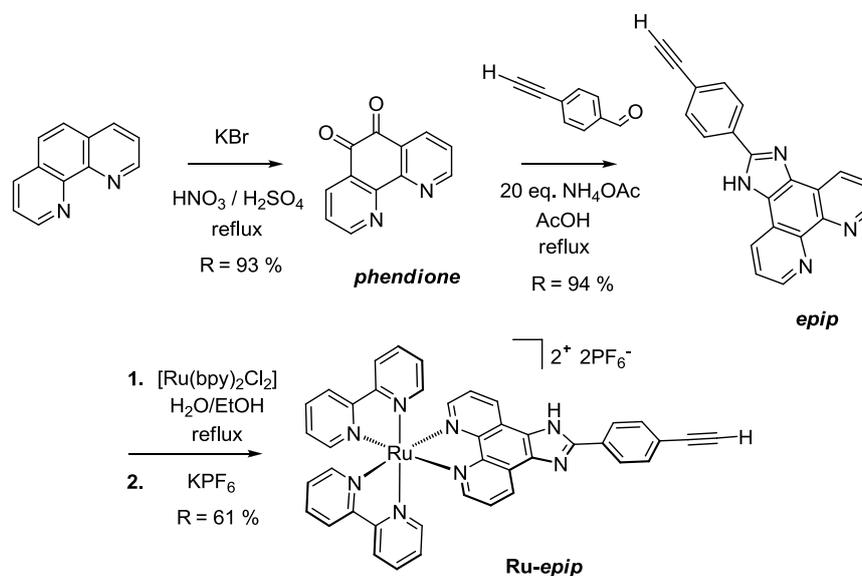


Figure 16. Synthèse du complexe **Ru-epip**.

Le ligand *epip* (*epip* : 2-(4-éthynylphényl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phénanthroline) est tout d'abord obtenu en deux étapes à partir de la [1,10]phénanthroline, avec un rendement global de 87 % (**Figure 16**). La [1,10]phénanthroline est ainsi oxydée en *phendione* dans un mélange d'acides ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$) porté au reflux en présence de KBr.⁹³ Le ligand *epip* est ensuite synthétisé *via* la condensation d'un cycle imidazole par une réaction de type Debus-Radziszewski entre la *phendione* et le 4-(éthynyl)benzaldehyde. La substitution des ligands chlorures du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ par le ligand *epip* est ensuite réalisée au reflux dans un mélange EtOH/ H_2O , permettant alors d'isoler le complexe **Ru-epip** sous la forme de son sel d'hexafluorophosphate avec un rendement de 60 %. Les caractérisations de ce composé sont en accord avec celles précédemment décrites par L. De Cola et coll. pour la synthèse du complexe **Ru-epip** par une voie de synthèse alternative.⁹⁴

ii. L'accepteur d'électrons final :

En parallèle, le complexe **Cu-N₃**, présentant un groupement azoture disponible pour une réaction de couplage de type CuAAC (**Figure 17b**), a rapidement été identifié comme potentiel accepteur d'électron au sein de la dyade. En effet, le complexe **Co-N₃** (**Figure 17a**) avait été développé au sein du laboratoire au cours d'une précédente étude sur la construction d'une cathode moléculaire de réduction des protons.⁹⁵ À cette occasion, l'incompatibilité du complexe **Co-N₃** avec les conditions généralement retenues pour un couplage de type CuAAC avait été mise en évidence. Sous ces conditions, le centre métallique de **Co-N₃** subit une transmétallation partielle par les ions cuivriques, utilisés comme précurseurs du catalyseur Cu(I), inhibant ainsi la réaction de couplage. Il nous est alors paru pertinent de réaliser le couplage à partir du complexe de cuivre **Cu-N₃** portant un groupement azoture. Nous avons donc entrepris sa synthèse par un protocole similaire à celui développé dans la littérature pour un complexe di-imine di-oxime similaire.⁹⁶

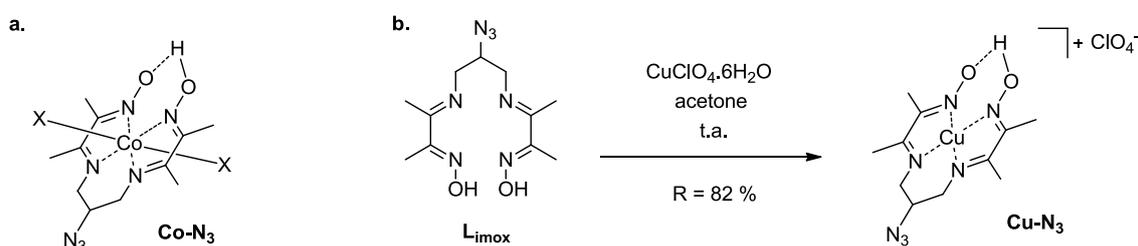


Figure 17. a. Structure du complexe **Co-N₃**. **b.** Synthèse du complexe **Cu-N₃**.

Une solution de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétone est ajoutée au goutte-à-goutte, sous agitation, à une solution du ligand L_{imox} dans l'acétone. La métallation d'un ion cuivrique entraîne la déprotonation de l'une des fonctions oximes et la formation d'un pont hydrogène, caractéristique des complexes à sphère de coordination di-imine di-oxime. Après 3 heures d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est finalement placé à + 4°C. Les cristaux violacés obtenus sont

alors filtrés, lavés à l'acétone glacé puis séchés sous vide, permettant d'isoler le complexe **Cu-N₃** sous la forme de son sel de perchlorate avec un très bon rendement de 82 %.

2. Synthèse du complexe hétérobinucléaire Ru-Cu :

Une fois les deux partenaires identifiés et synthétisés, la préparation du complexe hétérobinucléaire Ru-Cu a été réalisée via un couplage de type CuAAC (**Figure 18**). Les conditions de synthèse retenues reposent sur l'association d'un sel de cuivre(II), Cu(SO₄)₂, avec de l'ascorbate de sodium, permettant ainsi de générer *in situ* l'espèce catalytique de Cu(I). Ces conditions, très classiques dans la littérature, ont par ailleurs déjà été appliquées avec succès à d'autres complexes de ruthénium porteurs d'une fonction alcyne.^{97,98}

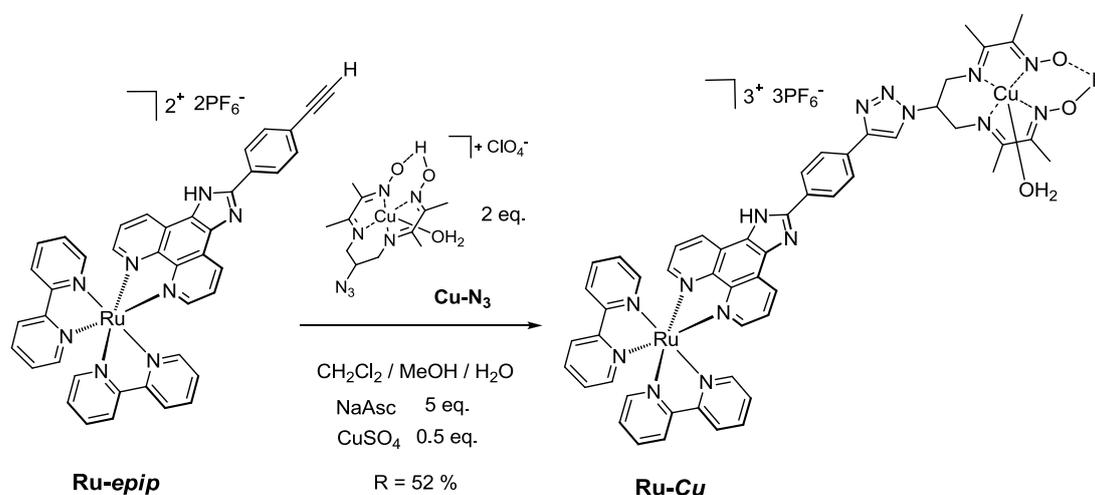


Figure 18. Synthèse du complexe **Ru-Cu**.

Le couplage a été mis au point en 2012 par E.S. Andreiadis, post-doctorant au sein du laboratoire, et est réalisé dans un mélange homogène de solvants (dichlorométhane, méthanol et eau, 3:3:1) porté à 50°C pendant 2 jours, en présence de Cu(SO₄)₂ et d'ascorbate de sodium. Ce choix de solvant atypique permet d'assurer la solubilité de l'ensemble des réactifs. Les solvants sont ensuite évaporés et le solide brun orangé obtenu purifié par chromatographie sur gel de silice (MeCN / KNO₃ aqueux (0.4 M), 80:20), permettant d'isoler le complexe **Ru-Cu** avec un bon rendement de 52 %. Cette première dyade a ensuite fait l'objet d'une série de caractérisations spectroscopiques et électrochimiques.

3. Caractérisations :

i. Caractérisation par spectroscopie RMN :

Le spectre RMN ¹H du complexe **Ru-Cu** a été enregistré dans l'acétonitrile deutéré et comparé à celui du complexe de ruthénium précurseur, **Ru-epip** (**Figure 19**). La comparaison avec les

données de la littérature et le recours à des expériences de RMN à deux dimensions (COSY) a permis l'attribution de chacun des signaux observés. Deux caractéristiques notables distinguent le spectre du complexe **Ru-Cu** de celui du complexe **Ru-epip**.

a. RMN-¹H du complexe [Ru(*bpy*)₂(*epip*)](PF₆)₂ – **Ru-epip**

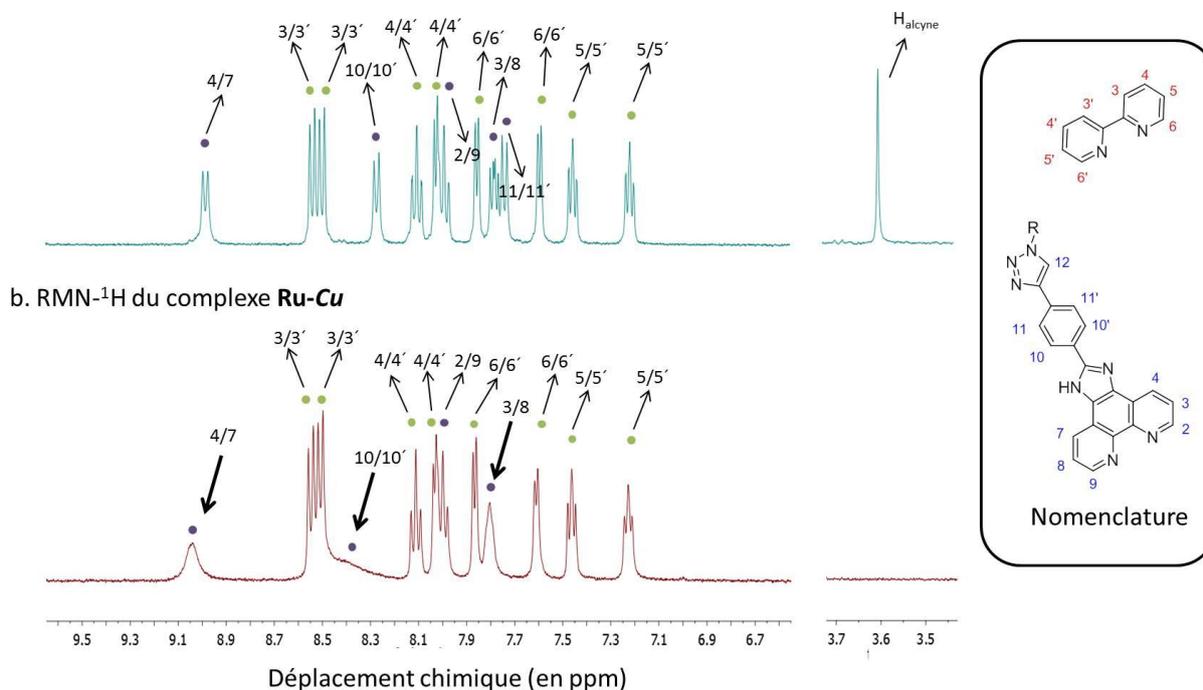


Figure 19. Régions sélectionnées des spectres RMN ¹H des complexes [Ru(*bpy*)₂(*epip*)]²⁺ (**Ru-epip**) (a) et **Ru-Cu** (b), enregistrés dans CD₃CN. Les pics marqués de cercles verts correspondent aux protons issus du ligand *bpy*, tandis que les pics marqués de cercles mauves correspondent aux protons provenant du ligand *epip*.

Dans un premier temps, on remarque la disparition du signal attribué au proton de la triple liaison, précédemment observé à 3.5 ppm dans le cas du complexe **Ru-epip** (Figure 19a-b, région comprise entre 3.4 et 3.7 ppm), caractéristique du bon fonctionnement de la réaction de couplage. Par ailleurs, la présence d'un ion cuivrique paramagnétique affecte significativement l'allure des signaux observés pour le complexe **Ru-Cu**, principalement pour les protons situés à proximité du centre métallique. En effet, les protons associés aux groupements –CH₃, –CH₂ et –CH du ligand di-imine di-oxime, le proton H¹² du cycle triazole nouvellement formé, ainsi que les protons H^{11/11'} du groupe phényle ne peuvent être détectés dans les conditions d'analyses employées, en raison d'une diminution importante des temps de relaxation qui leur sont associés. De même, les signaux associés à certains des protons aromatiques les plus proches du centre Cu(II), et encore détectables, sont plus ou moins perturbés (Figure 19b, massifs indiqués par une flèche épaisse). Ainsi, le signal large et peu résolu observé à 8.4 ppm est attribué aux protons H^{10/10'} du groupe phényle. Un élargissement des signaux associés aux protons H^{4/7} et H^{3/8}, observés à 9.0 et 7.8 ppm respectivement, est également observé. On remarquera d'ailleurs que plus la distance des protons au centre paramagnétique augmente, moins les signaux qui leur sont associés sont affectés.

ii. Caractérisations électrochimiques :

Le comportement électrochimique des complexes **Cu-N₃**, **Ru-epip** et **Ru-Cu** a été évalué par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile, sous atmosphère inerte. Selon la gamme de potentiel explorée, l'électrode de travail utilisée est différente : une électrode de platine a été employée dans le domaine anodique ($-0.5 \text{ V} < E < 1.0 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) tandis qu'une électrode de carbone vitreux a été préférée dans le domaine cathodique ($-2.5 \text{ V} < E < -0.5 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$). Les voltampérogrammes cycliques de la série de complexes sont présentés en **Figure 20** et les valeurs des potentiels associés aux différents couples électrochimiques sont regroupés au **Tableau 2**.

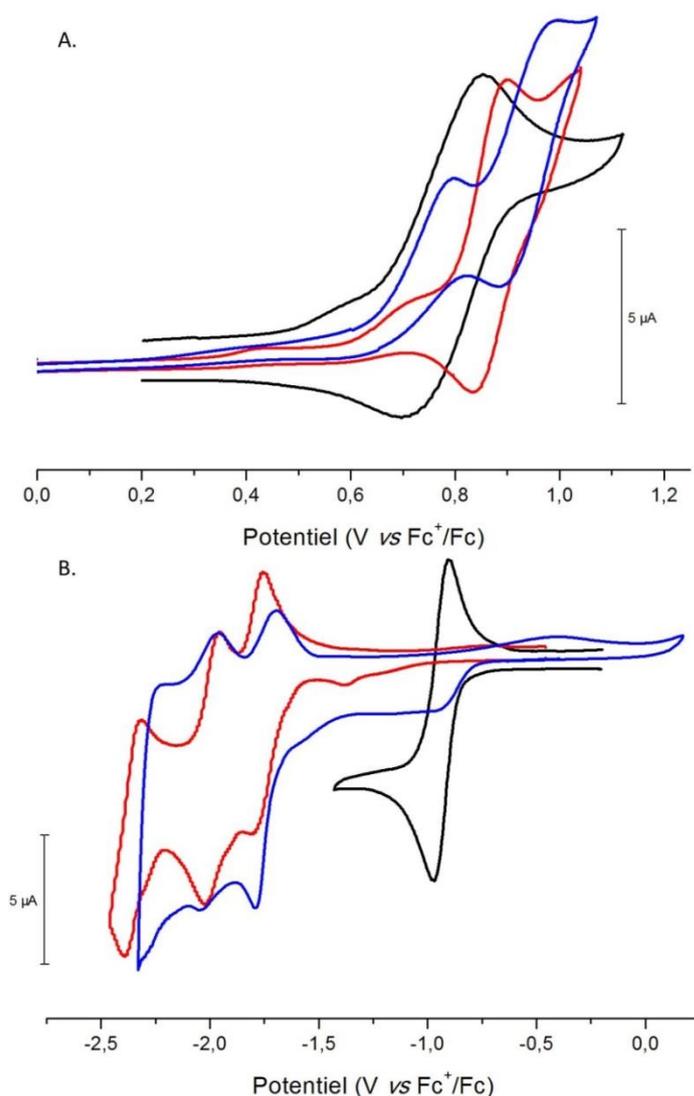


Figure 20. Voltampérogrammes cycliques des complexes **Ru-epip** (rouge), **Cu-N₃** (noir) et **Ru-Cu** (bleu) en solution (1mM) dans l'acétonitrile (0.1 M *n*-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux (B), platine (A).

Dans le domaine anodique (**Figure 20A**), le complexe de cuivre **Cu-N₃** présente une vague d'oxydation quasi-réversible à +0.77 V vs Fc⁺/Fc, attribuée au couple Cu^{III}/Cu^{II}, tandis qu'on observe

pour le complexe de ruthénium **Ru-epip** une vague d'oxydation quasi-réversible à +0.88 V vs Fc^+/Fc associée au couple Ru^{III}/Ru^{II} . Pour ce dernier complexe, on notera par ailleurs la présence d'une vague d'oxydation irréversible et peu intense à +0.77 V vs Fc^+/Fc . Ce type de comportement électrochimique a précédemment été observé par A. Aukauloo et coll. et attribué à l'oxydation d'un motif benzimidazole.⁹⁹ Dans le complexe hétéro-binucléaire **Ru-Cu**, deux processus d'oxydation sont observés à +0.79 V vs Fc^+/Fc et +0.93 V vs Fc^+/Fc . Le premier système, irréversible, a été attribué par comparaison avec le voltampérogramme cyclique du complexe **Cu-N₃**, au couple Cu^{III}/Cu^{II} . Le second système est quant à lui réversible et a été attribué au couple Ru^{III}/Ru^{II} .

Composé	Potentiels (en V vs Fc^+/Fc)					
	$E_{c,IV}$	$E_{c,III}$	$E_{c,II}$	$E_{c,I}$	$E_{a,I}$	$E_{a,II}$
Ru-epip	-2.35 (74 mV)	-1.98 (64 mV)	-1.77 (66 mV)	/	/	+0.88 (62 mV)
Cu-N₃	/	/	/	-0.99 (72 mV)	+0.77 (152 mV)	/
Ru-Cu	-2.39 irr.	-1.92 (74 mV)	-1.78 (82 mV)	-0.95 irr.	+0.79 irr.	+0.93 (72 mV)

Tableau 2. Propriétés électrochimiques des complexes **Cu-N₃**, **Ru-epip** et **Ru-Cu**.

Dans le domaine cathodique (**Figure 20B**), **Cu-N₃** présente un unique processus électrochimique réversible à -0.99 V vs Fc^+/Fc , attribué au couple Cu^{II}/Cu^I . Au contraire, le complexe **Ru-epip** présente trois processus électrochimiques quasi-réversibles à -1.77 ($E_{c,II}$), -1.98 ($E_{c,III}$) et -2.35 ($E_{c,IV}$) V vs Fc^+/Fc . Ces différents processus sont attribués aux réductions successives des trois ligands polypyridiniques. Dans le cas du complexe bimétallique **Ru-Cu**, le voltampérogramme enregistré est relativement peu résolu. On observe néanmoins nettement deux processus quasi-réversibles à -1.78 ($E_{c,II}$) et -1.92 ($E_{c,III}$) V vs Fc^+/Fc , associés aux réductions centrées sur les ligands polypyridiniques. Un troisième processus de réduction centré sur les ligands est observé à un potentiel plus anodique et conduit à une vague de déposition à la surface de l'électrode (cf. annexe, **Figure S 1**). Enfin, une vague de réduction irréversible est observée à -0.95 V vs Fc^+/Fc et a été attribuée au couple Cu^{II}/Cu^I par comparaison aux résultats obtenus sur le complexe **Cu-N₃**. Cette irréversibilité pourrait être liée à une réorganisation structurale du centre métallique Cu(I) ou à l'existence d'une réaction chimique rapide impliquant cet état réduit. De façon intéressante, la réversibilité de ce processus électrochimique est cependant partiellement recouverte pour de très grandes vitesses de balayage (10 V.s⁻¹).

Hormis l'irréversibilité désormais associée au couple $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, les caractéristiques électrochimiques de la dyade **Ru-Cu** synthétisée se révèlent être la somme des propriétés électrochimiques des deux complexes **Cu-N₃** et **Ru-epip**, pris séparément. Ce résultat semble ainsi démontrer l'absence de communication électronique à l'état fondamental, entre les deux centres métalliques au sein de l'édifice covalent **Ru-Cu**.

iii. Caractérisation par résonance paramagnétique électronique :

La présence d'un ion cuivre(II) paramagnétique au sein du complexe **Ru-Cu** nous a permis de réaliser des expériences de résonance paramagnétique électronique. Dans l'acétonitrile en solution gelée, le spectre obtenu est typique d'un centre $\text{Cu}(\text{II})$ à symétrie pseudo-axiale (**Figure 21**, $g_{\parallel} > g_{\perp}$). Le cuivre(II) étant un métal présentant un spin nucléaire de 3/2, un couplage hyperfin peut être observé entre le spin électronique et le spin nucléaire qui se caractérise par l'observation de 4 raies sur le spectre RPE.

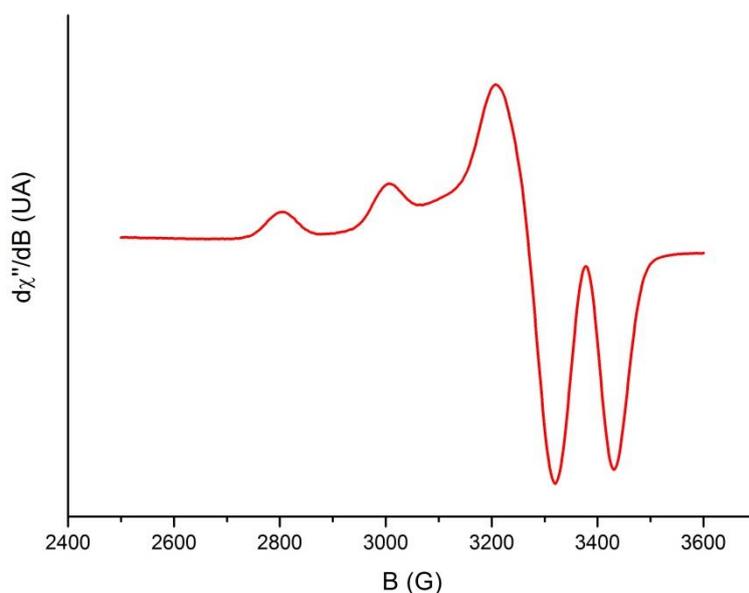


Figure 21. Spectre en bande X (9,389 GHz) du complexe **Ru-Cu** en solution dans l'acétonitrile à 42 K.

Ce spectre est similaire à celui du complexe non-substitué décrit dans la littérature.¹⁰⁰

iv. Caractérisations spectroscopiques stationnaires (spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie d'émission) :

Les spectres d'absorption UV-visible de l'ensemble des complexes synthétisés ont été enregistrés en solution (1.0×10^{-5} M) dans l'acétonitrile. Les différentes transitions observées ont été attribuées par comparaison avec les données de la littérature. Les spectres des complexes **Ru-epip** et **Ru-Cu** se caractérisent notamment par une bande d'absorption intense présentant un maximum vers

290 nm et associée à une transition $\pi-\pi^*$ centrée sur les ligands polypyridiniques (**Figure 22**). Des épaulements peu intenses sont également observés entre 320 et 360 nm et ont été attribués à des transitions d-d, centrées au métal. Enfin, une bande d'absorption large et dédoublée est observée vers 460 nm, dans le domaine du visible. Cette bande caractéristique a été attribuée à un transfert de charge depuis le métal vers le ligand (*MLCT – Metal to Ligand Charge Transfer*). Par ailleurs, dans le cas du complexe bimétallique **Ru-Cu**, on remarquera une légère contribution du motif di-imine di-oxime de cuivre dans le domaine ultraviolet (240 nm). Ainsi, similairement aux propriétés électrochimiques, les propriétés d'absorption UV-visible de la dyade **Ru-Cu** peuvent être décrites comme l'addition des propriétés des deux partenaires **Cu-N₃** et **Ru-epip**, pris indépendamment. Ce résultat confirme l'absence de communication électronique à l'état fondamental, entre les deux centres métalliques.

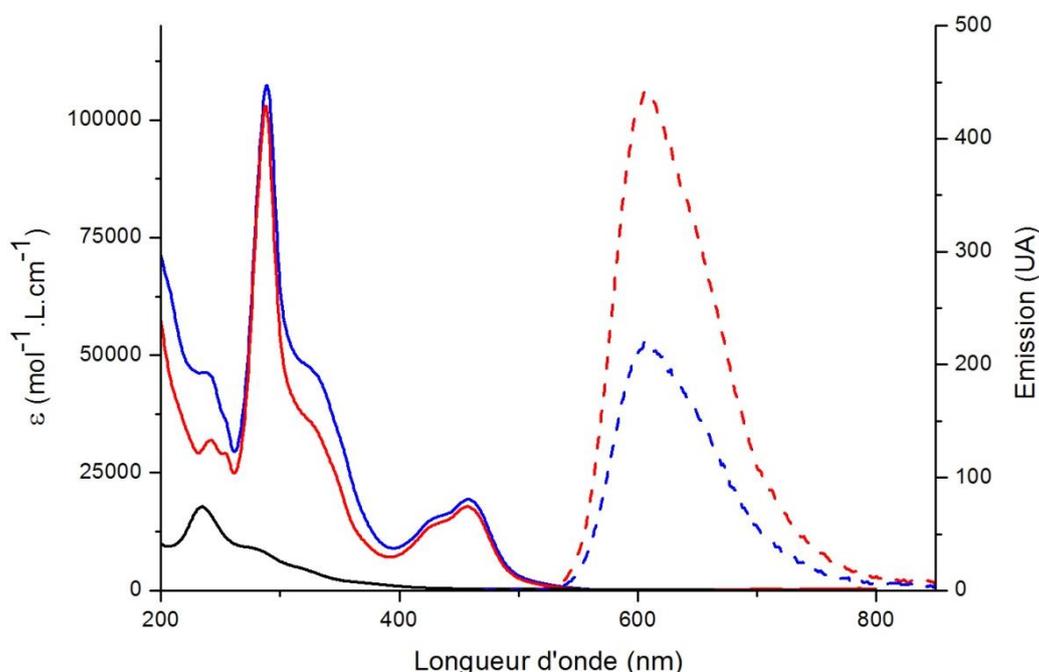


Figure 22. Spectres d'absorption UV-visible des complexes **Ru-epip** (rouge, trait plein), **Ru-Cu** (bleu, trait plein) et **Cu-N₃** (noir, trait plein) et spectres d'émission des complexes **Ru-epip** (rouge, courbe en pointillés) et **Ru-Cu** (bleu, courbe en pointillés) en solution iso-absorptive dans l'acétonitrile (5.0×10^{-5} M) à température ambiante.

Les spectres d'émission des complexes **Ru-epip** et **Ru-Cu** ont été enregistrés en solutions iso-absorptives dans l'acétonitrile. Les émissions enregistrées, après irradiation à 460 nm, sont centrées autour de 604 nm, se révélant ainsi caractéristiques de cette famille de composés. On remarquera cependant une extinction de près de 50 % de l'émission du complexe **Ru-Cu** en comparaison à celle mesurée pour le complexe **Ru-epip**. Plusieurs phénomènes peuvent être envisagés pour justifier cette diminution de l'émission associée à l'état excité $^3\text{MLCT}$ du ruthénium. En effet, la désactivation radiative du complexe **Ru-Cu** est en compétition avec deux principaux processus photo-induits, le transfert d'énergie et le transfert d'électrons. En l'absence de recouvrement entre le spectre

d'émission du motif photosensibilisateur de la dyade (**Figure 22**, courbes en pointillés) et le spectre d'absorption du motif potentiellement accepteur d'énergie (**Figure 22**, courbe en trait plein noir), l'existence d'un transfert d'énergie entre l'état excité du ruthénium polypyridinique et le centre à cuivre adjacent semble peu probable dans **Ru-Cu**. Par ailleurs, l'enthalpie libre associée au transfert d'électrons (ΔG_{ET}) depuis l'état excité du colorant vers le centre cuivre(II), potentiellement accepteur peut être calculée grâce à l'équation II.1 :

$$\Delta G_{ET} = E(Ru^{III}/Ru^{II}) - E^{00} - E(Cu^{II}/Cu^I) \quad \text{Equation II.1}$$

avec $E(Ru^{III}/Ru^{II})$ le potentiel électrochimique du couple Ru^{III}/Ru^{II} (**Tableau 2**), E^{00} l'énergie associée à l'état excité du motif photosensible à base de ruthénium (2.04 eV) et $E(Cu^{II}/Cu^I)$ le potentiel électrochimique du couple Cu^{II}/Cu^I (**Tableau 2**).

Dans ce cadre, le transfert électronique photo-induit apparaît est donc thermodynamiquement possible entre l'état excité du centre ruthénium(II) et le centre cuivre(II), avec une force motrice raisonnable ($\Delta G_{ET} = -0.3$ eV) et l'extinction de fluorescence observée au sein de la dyade peut donc être attribuée à un transfert d'électron photo-induit intramoléculaire. On notera que Wenger et coll. ont été en mesure de mettre en évidence des processus de transferts d'électrons photo-induits au sein d'une dyade formée par un donneur rigide de type phenothiazine et un accepteur de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, avec une force motrice nettement plus faible de -0.1 eV.¹⁰¹ Des études complémentaires ont donc été entreprises afin d'évaluer l'efficacité de ce transfert dans des conditions d'applications pertinentes (photolyse, notamment), de caractériser l'intermédiaire réduit obtenu et ultimement d'obtenir des informations cinétiques et mécanistiques sur le transfert d'électrons photo-induit potentiellement à l'œuvre au sein de la dyade **Ru-Cu**.

4. Étude du transfert d'électrons photo-induit :

i. Suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible d'une expérience de photolyse :

L'évolution du spectre d'absorption UV-visible d'un système photochimique sous irradiation peut fournir des informations importantes sur la nature des espèces photogénérées au cours du processus. Dans le domaine de la photosynthèse artificielle, de nombreuses études ont ainsi été permis d'identifier des composés réduits générés via des processus de transferts d'électrons photo-induits, tant au sein de dyades que pour des systèmes multi-composants.^{102,103} Dans ce cadre, nous avons souhaité suivre l'évolution du spectre UV-visible du complexe hétérobimétallique **Ru-Cu** au cours du temps en conditions de photolyse. Ainsi, une solution du complexe **Ru-Cu** (1 mM) dans l'acétonitrile a été soumise à une irradiation lumineuse continue (lumière filtrée d'une lampe à Xe

entre 400 et 800 nm, 60 mW.cm^{-2}) en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel (NEt_3 , 1000 équivalents), sous atmosphère inerte. Des spectres d'absorption UV-visible du milieu réactionnel ont ensuite été enregistrés à intervalles réguliers (**Figure 23**).

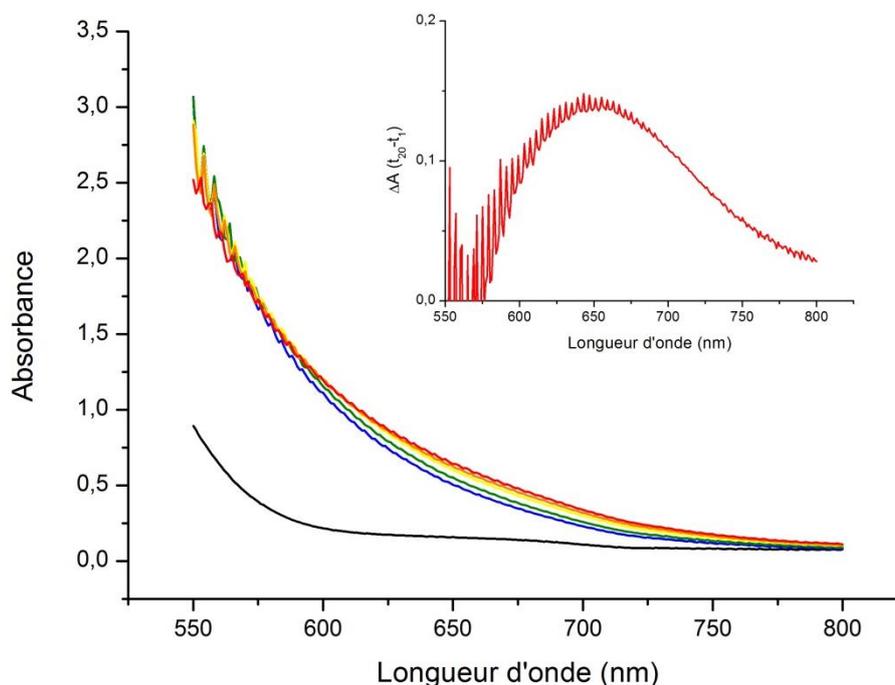


Figure 23. Région sélectionnée du spectre d'absorption UV-visible d'une solution de **Ru-Cu** (1 mM) dans l'acétonitrile en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons, la triéthylamine (1000 équivalents) après : 0 min (noir), 1 min (bleu), 2 min (vert), 10 min (jaune), 15 min (orange) et 20 min (rouge) d'irradiation. *Insert* : Spectre d'absorption différentiel entre 1 et 20 min.

En l'absence d'irradiation (**Figure 23**, courbe noire), le spectre UV-visible du mélange réactionnel est similaire à celui précédemment décrit à la **Figure 22**. La présence du donneur d'électrons sacrificiel ne semble ainsi pas affecter singulièrement les propriétés spectroscopiques du complexe **Ru-Cu**. Lorsque le milieu réactionnel est ensuite placé sous irradiation (**Figure 23**, courbe bleue), on observe l'apparition immédiate d'une nouvelle bande d'absorption à 510 nm, caractéristique d'un centre Ru(I). Ce résultat semble en accord avec une première étape désactivation réductrice de l'état excité du Ru(II) par la triéthylamine. Après 20 min d'irradiation, le spectre d'absorption cesse d'évoluer et se caractérise par une seconde bande d'absorption centrée autour de 650 nm (**Figure 23**, courbe rouge et insert), en bon accord avec la formation d'un centre Cu^{I} dans une sphère de coordination di-imine di-oxime.¹⁰⁰ L'ensemble de ces observations est en faveur de la formation de la réduction du Cu(II), *via* un transfert d'électrons photo-induit depuis la triéthylamine vers l'état excité du Ru(II), suivi par la réduction du cuivre(II) par le centre Ru(I) ainsi généré. Afin de discriminer un processus intramoléculaire de transfert électronique d'un processus intermoléculaire, nous avons répété cette expérience de photolyse pour de plus faibles concentrations en **Ru-Cu** (0.1 mM). Dans ces conditions, nous n'avons cependant pas été en mesure

d'observer de nouveau la signature caractéristique du centre Cu(I) de la bande attendue à 650 nm.¹⁰⁰ Ce résultat n'exclut cependant pas l'existence d'un processus de transfert d'électron photo-induit intramoléculaire. En effet, le coefficient d'extinction molaire associé au centre métallique Cu(I) est relativement faible, ce qui rend difficile la détection de l'espèce réduite aux faibles concentrations.

ii. Suivi par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique d'une expérience de photolyse :

La spectroscopie de résonance paramagnétique nucléaire est une technique de choix pour suivre les modifications des degrés d'oxydation d'un centre métallique au cours d'un processus chimique. Plusieurs études ont notamment démontré son intérêt pour caractériser des phénomènes d'oxydation ou de réduction photo-induits au sein de dyades de type Ru-Cu ou Ru-Ni.^{97,104} Dans ce contexte, l'évolution du spectre RPE de **Ru-Cu** au cours du temps a été étudiée en conditions de photolyse. Une solution du complexe **Ru-Cu** (1 mM) dans l'acétonitrile a ainsi été soumise à une irradiation lumineuse continue (lumière filtrée d'une lampe à Xe entre 400 et 800 nm, 60 mW.cm⁻²) en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel (NEt₃, 200 équivalents), sous atmosphère inerte. Une aliquote du milieu réactionnel a ensuite été prélevée à intervalles réguliers, gelée dans un bain d'azote liquide, puis son spectre RPE enregistré à 40 K (**Figure 24**).

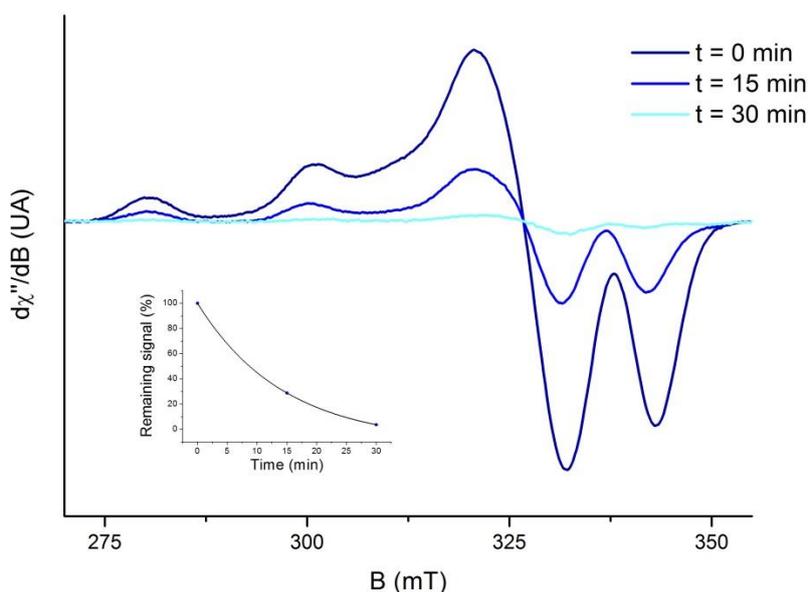


Figure 24. Spectres RPE d'une solution de **Ru-Cu** (1 mM) dans l'acétonitrile en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons, la triéthylamine (200 équivalents) après : 0 min d'irradiation (bleu sombre), 15 min d'irradiation (bleu) et 30 min d'irradiation (30 min). *Insert* : évolution de l'intégration du signal associé au centre Cu(II) au cours d'une expérience de photolyse.

À t = 0 min, le spectre RPE enregistré est identique à celui précédemment observé en l'absence de donneur sacrificiel (**Figure 21**), ce qui suggère l'absence d'interaction entre le centre paramagnétique de cuivre(II) et le donneur d'électrons sacrificiel en l'absence de lumière. Lorsque le

milieu réactionnel est placé sous irradiation, on observe une diminution rapide du signal RPE jusqu'à extinction quasi-totale sur une période de 30 min. Des expériences supplémentaires ont permis de montrer que la présence de lumière ou de triéthylamine est indispensable à la disparition du signal RPE. Dans ce cadre, la disparition de ce signal, associé au centre Cu(II), a été attribuée à la formation de l'espèce diamagnétique Ru(II)-Cu(I) générée par un transfert d'électrons photo-induit.

Ces premières expériences de photolyse nous ont permis de mettre en évidence la photo-accumulation d'un dérivé réduit, *via* des mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible et de résonance paramagnétique électronique. Le recours à des techniques photophysiques résolues en temps pourrait nous permettre d'accéder à des informations cinétiques concernant le transfert électronique à l'œuvre au sein de cette dyade.

iii. Caractérisations photophysiques résolues en temps (spectroscopies d'absorption UV-visible nano- et femto-seconde) :

Des études d'absorption transitoires, à l'échelle de la femto- et de la nanoseconde, ont été réalisées en collaboration avec le groupe de M.R. Wasielewski du Département de Chimie de la *Northwestern University*, située à Evanston (USA). Ces techniques spectroscopiques reposent sur une mesure résolue en temps de portions du spectre UV-visible d'un échantillon, après son excitation par un flash lumineux.¹⁰⁵ Généralement, le faisceau lumineux d'excitation (*pump* ou "pompe") et le faisceau lumineux utilisé pour enregistrer le spectre d'absorption (*probe* ou "sonde") sont générés par une même source laser. L'analyse des spectres obtenue est alors souvent réalisée *via* le recours à des spectres d'absorption différentiels pour lesquels le spectre avant irradiation est soustrait au spectre obtenu au temps *t*, a posteriori du flash lumineux. Ces techniques permettent d'obtenir les spectres d'absorption des espèces générées transitoirement après l'excitation du photosensibilisateur. Ils peuvent ainsi notamment fournir des informations importantes sur la nature des différents intermédiaires réactionnels impliqués au cours d'un processus photochimique complexe, et sur les cinétiques et durées de vie de ces espèces.

Les spectres d'absorption transitoire enregistrés à l'échelle de la femtoseconde des complexes **Ru-epip** et **Ru-Cu** sont présentés en **Figure 25** et ne présentent pas de différences significatives. Sommairement, l'irradiation du complexe de ruthénium *via* un pulse laser à 414 nm conduit à la génération de l'état excité du motif photosensible, noté Ru*. L'apparition de cet état excité est facilement identifié grâce au blanchiment de l'état fondamental observé autour de 450 nm et à l'absorption large de l'espèce excitée Ru* entre 450 et 800 nm. Après l'apparition initiale de ces caractéristiques de l'espèce excitée, on n'observe cependant aucune modification significative de

l'allure des spectres différentiels. En particulier, aucun nouveau signal n'est observé autour de 665 nm, longueur d'onde caractéristique du centre Cu^I dans une sphère de coordination di-imine di-oxime.

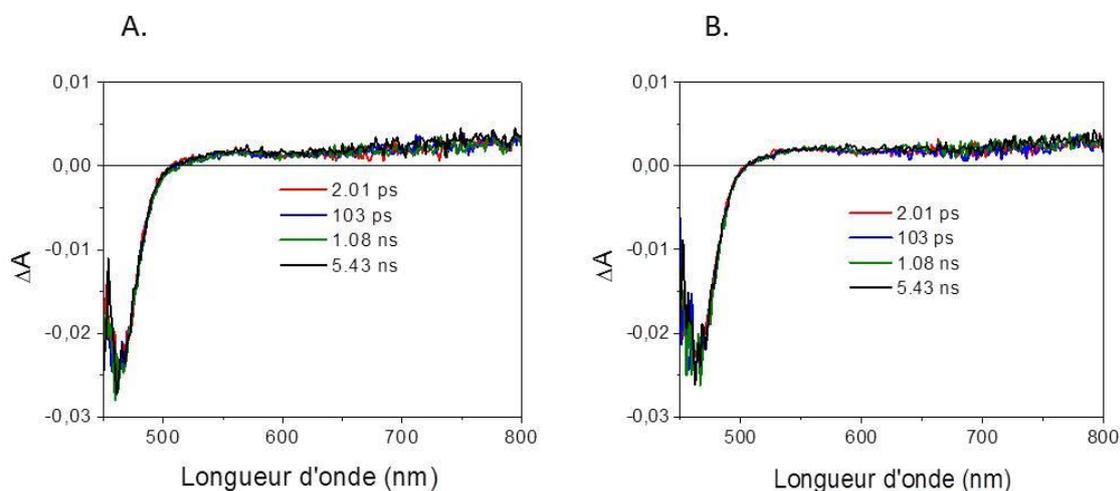


Figure 25. Spectres d'absorption transitoires femtoseconde des complexes **Ru-epip** (A) et **Ru-Cu** (B), enregistrés dans l'acétonitrile après excitation à 414 nm.

En plus du blanchiment de l'état fondamental et de l'absorption de l'état excité Ru^* , le spectre d'absorption transitoire, enregistré à l'échelle de la nanoseconde, pour le complexe **Ru-Cu** révèle des processus d'émission stimulée de l'état excité du photosensibilisateur entre 565 nm et 725 nm (**Figure 26**). Ce type de processus, relativement courant pour cette échelle de temps, est associé à la désexcitation radiative d'un électron, favorisée par l'utilisation d'une source lumineuse ayant la longueur d'onde correspondant à l'énergie de transition entre les deux états électroniques.¹⁰⁵

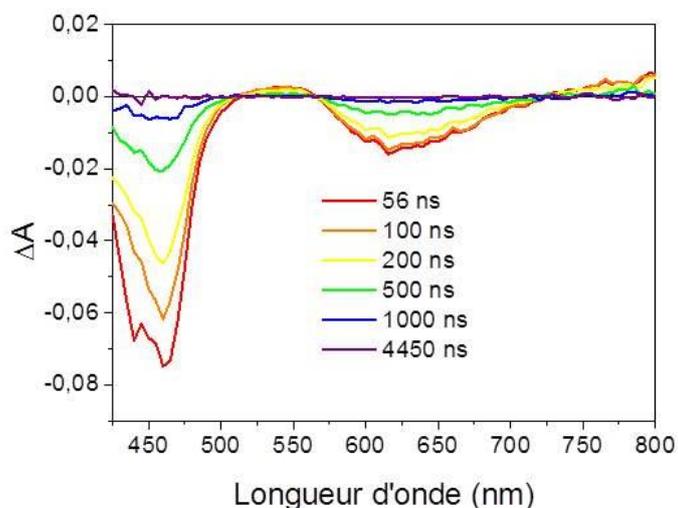


Figure 26. Spectre d'absorption transitoire nanoseconde du complexe **Ru-Cu**, enregistré dans l'acétonitrile après excitation à 416 nm.

D'un point de vue cinétique, le complexe **Ru-Cu** présente une durée de vie de l'état excité relativement courte, de $0.38 \pm 0.01 \mu\text{s}$, en comparaison de celles généralement observées pour les complexes polypyridiniques de ruthénium(II). Cependant, le passage par un nouvel état intermédiaire à longue durée de vie, associé à la réduction intramoléculaire du centre cuivre(II), n'est pas observé. En effet, les cinétiques associées à la décroissance du blanchiment de l'état fondamental, de l'absorption de l'état excité Ru^* et de l'émission liée de l'état excité se révèlent être très proches les unes des autres, impliquant un retour à l'état fondamental relativement direct depuis l'état excité.

Le phénomène à l'origine de cette durée de vie relativement courte n'est cependant pas clairement identifié. Plusieurs hypothèses sont à l'étude et devront faire l'objet de mesures complémentaires afin de déterminer la plus probable d'entre elles. Ainsi, la présence d'un centre paramagnétique pourrait conduire à une amélioration de l'efficacité du processus de conversion intersystème depuis l'état $^3\text{MLCT}$ de Ru^* vers l'état fondamental, accroissant ainsi significativement la cinétique de désactivation radiative de l'état excité du ruthénium.. Alternativement, un transfert d'électrons photo-induit depuis l'état excité Ru^* vers le centre Cu(II) , suivi d'une recombinaison de charge plus rapide, peut expliquer qu'aucune signature de l'état de séparation de charge soit observée. Malheureusement, ces études ne nous ont pas permis de confirmer l'existence d'un transfert d'électron photo-induit intramoléculaire dans ces conditions, ni d'obtenir les informations cinétiques associées à ce phénomène.

II. Synthèse, caractérisation et propriétés de polyoxométallates sensibilisés par un colorant à base d'iridium

Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de A. Proust de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (Université Pierre et Marie Curie), nous avons été amené à évaluer une seconde méthodologie de couplage, reposant sur une réaction de Sonogashira. Ce type de couplage constitue l'une des réactions pallado-catalysées les plus communément utilisées en chimie organique. Conduite dans des conditions relativement douces et faisant appel à un complexe de palladium catalytique, associé à un sel de cuivre(I) comme co-catalyseur, elle permet la création d'une liaison C-C entre un halogénure d'aryle et un alcyne terminal. Nous avons donc entrepris la préparation et la caractérisation d'un nouvel assemblage hybride associant un complexe cyclométallé d'iridium photosensible à un polyoxométallate (POM). Par ailleurs, les propriétés photophysiques de ce

composé sont en cours d'étude en collaboration avec le groupe de B. Dietzek, à l'institut de Chimie-Physique de l'Université de Léna (Allemagne).

1. Choix des partenaires et synthèse de l'hybride POM-Ir:

À ce jour, la plupart des systèmes photosynthétiques artificiels développés dans la littérature, et capables de réaliser efficacement la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique, s'inspirent de deux des événements majeurs de la photosynthèse naturelle : (i) la *collecte de l'énergie lumineuse* par des photosensibilisateurs absorbant dans le domaine du visible et (ii) la *catalyse de processus redox complexes* par des catalyseurs efficaces. Cependant, des limitations cinétiques majeures peuvent apparaître en raison de l'inadéquation du processus mono-électronique lié à la séparation de charge photo-induite au niveau du photosensibilisateur, avec les processus multi-électroniques de la catalyse.

Dans le cas de la réduction des protons, le processus catalytique requiert l'utilisation de deux équivalents réducteurs pour permettre la production de H₂ (cf. chapitre I). Dès lors apparaît une compétition pour l'utilisation des équivalents réducteurs photogénérés : en effet, alors qu'une partie d'entre eux peuvent être utilisés dans le cadre du cycle catalytique, d'autres subissent un phénomène de recombinaison de charge entre le catalyseur réduit et le photosensibilisateur oxydé, réduisant ainsi l'efficacité globale du processus catalytique. Dans ce cadre, plusieurs auteurs ont suggéré le recours à des sites réservoirs, capables d'accumuler transitoirement les électrons et ainsi permettre une meilleure synergie entre les phénomènes de séparation de charge et de catalyse. Cependant, peu de systèmes synthétiques sont aujourd'hui capables d'accumuler des charges sous irradiation en lumière visible.^{103,106-109}

i. Choix du site accumulateur de charge :

En raison de leur capacité à être réduits à de multiples reprises avec de faibles différences de potentiels entre chacune de ces réductions,¹¹⁰ les polyoxométallates (POMs) constituent une famille de composés inorganiques particulièrement intéressante dans le contexte de l'accumulation de charge.

Cependant, la post-fonctionnalisation de ces poly-anions d'oxydes métalliques est relativement délicate en l'absence de groupements fonctionnels permettant la réalisation de réactions de couplage avec des partenaires organiques. Dans ce contexte, le groupe de A. Proust a récemment développé une méthodologie de synthèse permettant la préparation de POMs de type Keggin (**Figure 27A**), présentant un motif iodo-aryle pouvant être engagé dans des réactions de couplage pallado-catalysées.¹¹¹⁻¹¹³ Notre choix s'est ainsi rapidement porté sur la famille des anions

polyoxomolybdates en raison de leur réductibilité, notamment plus élevée que celle de leurs analogues polyoxotungstates.

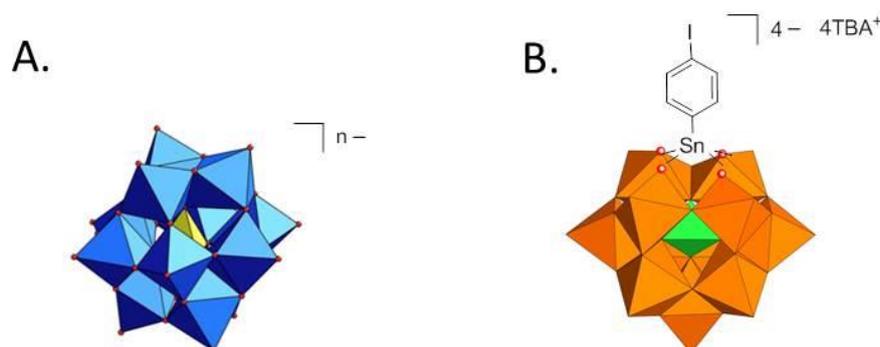


Figure 27. (A) Structure d'un polyoxométallate de type *Keggin* $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = P et M = W ou Mo, dans le cadre de ce travail) et (B) structure de $TBA-K_{Sn}^{Mo}[I]$

Dans ce contexte, le polyoxomolybdate $TBA_4[PMo_{11}O_{39}-(Sn(p-C_6H_4I))]$ (noté dans la suite de ce chapitre $TBA-K_{Sn}^{Mo}[I]$ avec TBA, tétrabutylammonium), de structure Keggin et récemment synthétisé,¹¹² a été sélectionné pour jouer le rôle du motif accumulateur d'électrons au sein d'une nouvelle dyade (**Figure 27B**).

ii. Choix du photosensibilisateur :

En raison du caractère poly-anionique des polyoxométallates, la formation d'adduits électrostatiques avec des entités cationiques est couramment observée, et a même été employée comme voie de fonctionnalisation des POMs.^{114,115} Cependant, lorsqu'on souhaite fonctionnaliser de façon covalente le POM avec un réactif cationique, comme un complexe métallo-organique, la formation de tels adduits peut être délétère. Il convient alors de limiter au maximum la charge du partenaire. Il a d'ailleurs récemment été démontré que les couplages pallado-catalysés étaient significativement plus efficaces pour des complexes de ruthénium cyclométallés monocationiques que pour des complexes polypyridiniques dicationiques.

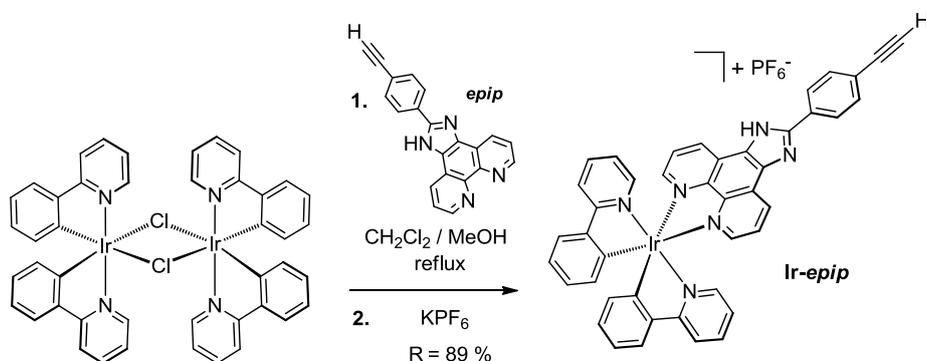


Figure 28. Synthèse du complexe *Ir-epip*.

Dans ce cadre, les complexes cyclométallés d'iridium(II), monocationiques de type $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ (avec ppy, le ligand 2-phénylpyridine), constituent une famille de photosensibilisateurs aux propriétés similaires à celles des complexes polypyridiniques de ruthénium(II).^{116,117} La synthèse du complexe **Ir-epip**, fonctionnalisé par un alcyne terminal disponible pour une réaction de Sonogashira, a donc été réalisée. (**Figure 28**). L'ouverture du dimère d'iridium précurseur, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]_2$, par le ligand *epip* est réalisée au reflux dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Le complexe **Ir-epip** est finalement isolé, sans purification et sous la forme de son sel d'hexafluorophosphate, avec un excellent rendement de 89 %.

iii. Synthèse de la dyade **POM-Ir** :

La préparation d'un nouvel assemblage covalent hybride associant le photosensibilisateur cyclométallé d'iridium **Ir-epip** au polyoxomolybdate **TBA-K_{Sn}^{M^o}[I]**, capable de stocker réversiblement des électrons, a été réalisée via un couplage de type Sonogashira au cours d'un séjour d'un mois que j'ai réalisé au sein du groupe de A. Proust à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (*Université Pierre et Marie Curie*), sous l'encadrement de G. Izzet, chargé de recherche au sein de l'équipe d'A. Proust.

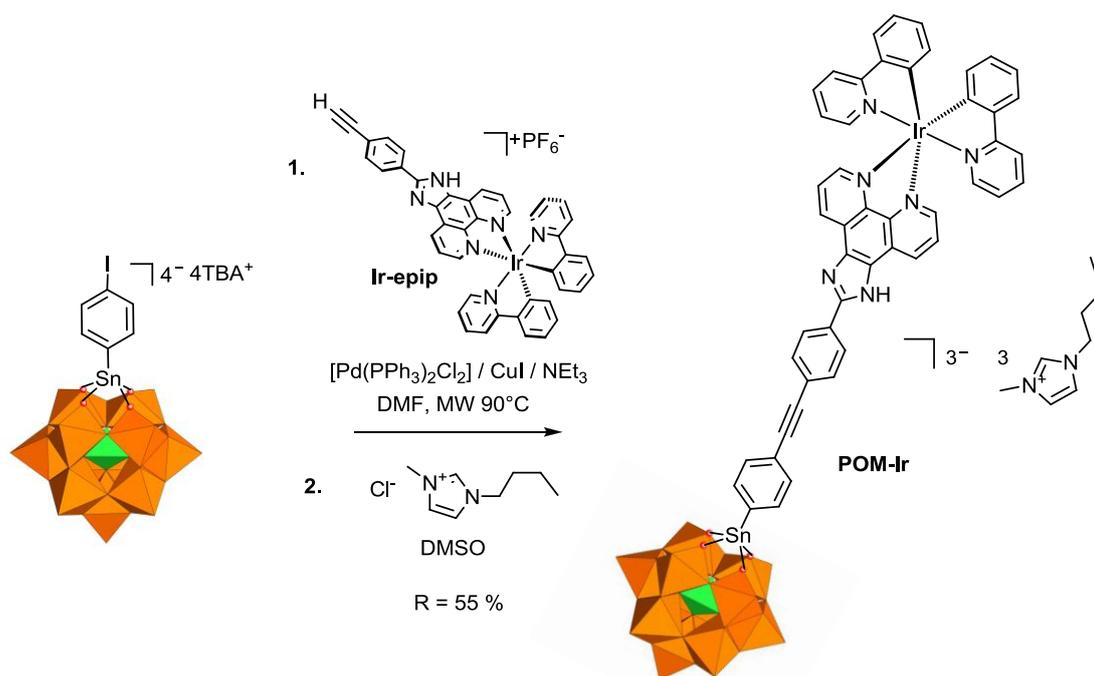


Figure 29. Synthèse de la dyade **POM-Ir**.

Différentes conditions de synthèse ont été évaluées à partir d'un anion polyoxotungstate similaire, **TBA-K_{Sn}^W**[I], dont la réactivité avait été étudiée précédemment.^{111,113} Le rôle de différents paramètres expérimentaux a ainsi été exploré : ratio entre les différents réactifs, nature de la base utilisée (TEA ou DIPEA) ou encore mode d'activation (agitation à température ambiante ou sous

irradiation micro-onde). L'efficacité des différentes conditions de couplage a été aisément évaluée en RMN ^1H *via* la disparition du signal associé au proton de l'alcyne terminal.

Les meilleures conditions identifiées ont alors été appliquées au couplage entre **TBA-K_{Sn}^{Mo}[I]** et **Ir-epip**. Ainsi, le couplage est réalisé dans le DMF en présence de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (0.1 eq.), de CuI (0.1 eq.) et de triéthylamine (40 eq.). Le mélange réactionnel est alors soumis à une activation micro-onde (100 W pendant 3 min, puis 80 W pendant 57 min) maintenant le milieu à une température constante de 90°C. Le solvant est ensuite évaporé et le solide orangé obtenu repris dans le volume minimal d'acétonitrile. Après filtration, l'ajout d'un large excès d'éther diéthylique conduit à la précipitation d'un solide jaune qui est collecté par centrifugation. L'analyse en RMN ^1H du produit obtenu révèle la présence de complexe d'iridium **Ir-epip** non-réagi, jouant probablement le rôle de contre-ion. Dans ce cadre, une étape de purification supplémentaire a été réalisée. Le solide jaune est ainsi repris dans le volume minimal de DMSO et un liquide ionique (le chlorure de 3-méthyl-1-butyl-1H-imidazolium, **Figure 29**) est alors ajouté au mélange. Après l'ajout d'un large excès d'éthanol, la dyade **POM-Ir** est finalement précipitée du milieu réactionnel et isolée avec un rendement de 55% (**Figure 29**). Le très large excès de cations imidazolium dans la solution permet d'éviter que les complexes d'iridium **Ir-epip** non-réagi ne figurent parmi les contre-ions de la dyade dans le produit final.

La dyade **POM-Ir** obtenue a ensuite fait l'objet d'une série de caractérisations spectroscopiques et électrochimiques, permettant d'évaluer ses performances en termes de photo-accumulation d'électrons sous irradiation visible.

2. Caractérisations :

i. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-visible du complexe **Ir-epip** et de la dyade **POM-Ir** ont été enregistrés en solution (1.0×10^{-4} M) dans le DMF. Les différentes transitions observées sont rassemblées au **Tableau 3** et ont été attribuées par comparaison avec les données de la littérature.

Composé	λ_{max} (nm), [ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)]		
	Transition π - π^* (1)	Transition π - π^* (2)	Transfert de charge du métal vers le ligand
Ir-epip	307 [47000]	358 [34000]	465 [4500]
POM-Ir	301 [81000]	360 [64000]	470 [5000]

Tableau 3. Propriétés d'absorption UV-visible du complexe **Ir-epip** et de la dyade **POM-Ir**.

Les spectres du complexe **Ir-epip** et de la dyade **POM-Ir** se caractérisent par trois bandes d'absorption aisément identifiables. Dans le domaine ultraviolet, deux bandes intenses sont observées autour de 310 et 360 nm, associées à des transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur les ligands phénylpyridines. Une troisième bande, large et peu intense, est observée autour de 470 nm et a été attribuée à un transfert de charge depuis le centre métallique vers les ligands.

ii. Caractérisation électrochimique :

Le comportement électrochimique de la dyade **POM-Ir** a été évalué par G. Izzet, via des mesures de voltampérométrie cyclique dans le DMF sous atmosphère inerte. Les potentiels associés aux différents couples électrochimiques ont été rassemblés au **Tableau 4** et comparés à ceux du complexe d'iridium précurseur **Ir-epip**.

Dans le domaine anodique, le complexe **Ir-epip** présente deux processus électrochimiques irréversibles à +1.35 V vs SCE et +1.05 V vs SCE. La première vague d'oxydation observée à +1.3 V vs SCE a été attribuée au couple $\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{III}}$ tandis que la seconde vague d'oxydation à +1.05 V vs SCE a été associée à l'oxydation du motif benzimidazole, tel que précédemment caractérisé par le groupe de A. Aukauloo pour des complexes polypyridiniques de ruthénium.⁹⁹ Ces deux processus électrochimiques ne semblent pas affectés de manière significative par le couplage du complexe d'iridium précurseur à un motif polyoxomolybdate. En effet, on observe pour la dyade **POM-Ir** le maintien de ces deux processus irréversibles à des potentiels de +1.31 V vs SCE et +1.02 V vs SCE.

Composé	Potentiels (en V vs SCE)					
	$E_{c,\text{IV}}$	$E_{c,\text{III}}$	$E_{c,\text{II}}$	$E_{c,\text{I}}$	$E_{a,\text{I}}$	$E_{a,\text{II}}$
Ir-epip	/	/	/	-1.29 (1 e ⁻)	+1.05	+1.30
POM-Ir	-1.53 (1 e ⁻)	-1.22 (1 e ⁻)	-1.04 (1 e ⁻)	-0.51 (1 e ⁻)	+1.02	+1.31

Tableau 4. Propriétés électrochimiques des complexes **Ir-epip** et **POM-Ir**. Ces valeurs de potentiel ont été déterminées à partir des voltampérogrammes cycliques des complexes **Ir-epip** et **POM-Ir** en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M *n*-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : électrode au calomel saturé.

Dans le domaine cathodique, le complexe **Ir-epip** présente un unique processus mono-électronique réversible à -1.29 V vs SCE, attribué à la réduction du ligand *epip*. Il est ainsi intéressant de remarquer qu'au contraire des complexes polypyridiniques de ruthénium précédemment présentés et pour lesquels trois vagues de réductions réversibles sont observées sur cette même gamme de potentiel, les complexes cyclométallés d'iridium de type $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ (avec C[^]N, un

ligand cyclométallant et N^N un ligand di-imine) ne présentent généralement qu'une seule et unique réduction centrée sur le ligand N^N. En effet, l'élévation significative de l'énergie associée à l'orbitale π^* des ligands C^N est à l'origine de leur plus faible réductibilité. Dans le cas de la dyade **POM-Ir**, on observe quatre processus électrochimiques peu résolus à -0.51 , -1.04 , -1.22 V et -1.53 V vs SCE. Ces différents processus sont attribués aux réductions successives du polyoxométallate et à la réduction du ligand di-imine porté par l'unité photosensibilisatrice. L'attribution des différentes réductions observées à l'un ou l'autre des deux motifs apparaît cependant délicate, en raison de la complexité des voltampérogrammes enregistrés.

	Potentiels (en V vs SCE)			
	$E_{c,IV}$	$E_{c,III}$	$E_{c,II}$	$E_{c,I}$
TFA 20 eq.	/	-0.29 (2 e ⁻)	-0.05 (2 e ⁻)	$+0.09$ (2 e ⁻)
TFA 250 eq.	/	-0.16 (2 e ⁻)	$+0.07$ (2 e ⁻)	$+0.18$ (2 e ⁻)

Tableau 5. Propriétés électrochimiques de la dyade **POM-Ir**, en présence de différentes concentrations de TFA (20 eq. et 250 eq.). Ces valeurs de potentiel ont été déterminées à partir des voltampérogrammes cycliques de la dyade **POM-Ir** en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M *n*-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux. Electrode de référence : électrode au calomel saturé.

De façon intéressante, le comportement électrochimique des polyoxométallates peut être singulièrement affecté en présence d'une source de protons. En présence d'un acide, on observe ainsi généralement un déplacement anodique important des vagues de réduction associées au motif polyoxométallate. Ce phénomène, largement étudié dans la littérature,^{118,119} confère aux POMs des propriétés de réservoir d'électrons améliorées en conditions acides. Dans ce cadre, des mesures supplémentaires ont été entreprises afin de caractériser le comportement électrochimique de la dyade **POM-Ir** en présence d'une source de proton, l'acide trifluoroacétique (TFA). Les potentiels déterminés pour les différents couples électrochimiques identifiés ont été rassemblés au **Tableau 5**.

Au fur et à mesure de l'addition progressive de TFA, on observe un déplacement considérable des différents processus de réduction centrés sur le motif polyoxomolybdate. Ainsi, la première vague de réduction subit des déplacements d'environ +600 mV et +690 mV pour des concentrations en TFA de 20 et 250 mM, respectivement. Il est important de remarquer ici que le courant associé à certaines des vagues de réduction semble considérablement accru. Par ailleurs, des électrolyses préparatives ont permis de démontrer l'évolution du caractère mono-électronique des vagues observées en l'absence d'acide vers un caractère bi-électronique. Ce type de comportement a déjà été identifié pour de nombreux polyoxométallates dans la littérature.¹²⁰

iii. Caractérisation par spectroscopie d'émission :

Les spectres d'émission du complexe **Ir-epip** et de la dyade **POM-Ir** ont été enregistrés en solutions iso-absorptives dans le DMF dégazé au sein du groupe de B. Dietzek, à l'institut de Chimie-Physique de l'Université de Léna (Allemagne). Les émissions enregistrées, après irradiation à 410 nm, sont centrées autour de 590 nm, en accord avec les données de la littérature au sujet de cette famille de composés. Il est intéressant de remarquer qu'on observe une extinction très importante de l'émission associée à la dyade **POM-Ir** en comparaison à celle mesurée pour le complexe **Ir-epip** (perte d'environ 90 % de l'intensité de l'émission). Par ailleurs, l'addition d'une quantité croissante de TFA à la solution de dyade **POM-Ir** dans le DMF permet de poursuivre plus avant l'extinction de l'émission (**Figure 30**).

Afin d'évaluer si un transfert électronique photo-induit entre l'état excité du complexe d'iridium(III) et le motif polyoxomolybdate était thermodynamiquement possible, l'enthalpie libre associée à ce transfert d'électrons a été calculée grâce à l'équation II.1, présentée précédemment au cours de ce chapitre. Dans ce cadre, nous avons utilisé les potentiels électrochimiques des couples $\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{III}}$ ($E_{a,II}$), $\text{POM}/\text{POM}^{\cdot-}$ ($E_{c,I}$) et l'énergie E^{00} associée à l'état excité du motif photosensible (2.10 eV). Avec une force motrice raisonnable ($\Delta G_{\text{ET}} = -0.28$ eV), l'existence d'un transfert électronique photo-induit au sein de la dyade **POM-Ir** est thermodynamiquement possible, en l'absence d'acide. Lorsque 250 équivalents de TFA sont ajoutés au milieu, ce transfert devient très favorable avec une force motrice significativement accrue ($\Delta G_{\text{ET}} = -0.97$ eV).

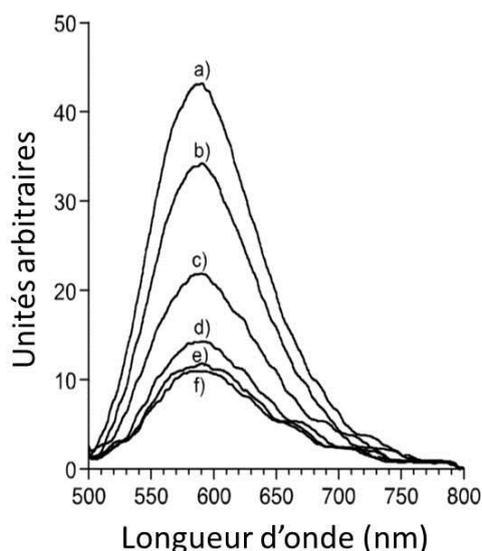


Figure 30. Spectres d'émission de la dyade **POM-Ir** ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm) en solution dans le DMF au fur et à mesure des ajouts de TFA : a) 3 equiv., b) 6 equiv., c) 10 equiv., d) 25 equiv., e) 50 equiv., et f) 100 equiv.

Des études de photolyse ont donc été entreprises afin de mettre en évidence l'existence d'un transfert d'électron photo-induit conduisant à la formation d'espèces réduites du motif polyoxométallate.

3. Étude du transfert d'électrons photo-induit : Suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible d'une expérience de photolyse

Similairement aux études présentées précédemment dans ce chapitre, nous avons souhaité suivre l'évolution du spectre UV-visible de la dyade **POM-Ir** au cours du temps en conditions de photolyse. Ainsi, une solution de **POM-Ir** (0.2 mM) dans le DMF a été soumise à une irradiation lumineuse continue (lumière filtrée d'une lampe à Xe entre 400 et 800 nm, 60 mW.cm^{-2}) en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel (NEt_3 , 1 M), sous atmosphère inerte. Des spectres d'absorption UV-visible du milieu réactionnel ont ensuite été enregistrés à intervalles réguliers (**Figure 31**).

Lorsque le milieu réactionnel est placé sous irradiation, on observe une modification relativement lente du spectre d'absorption qui se caractérise par l'apparition de nouvelles transitions à 790 et 650 nm. D'après la littérature, ces transitions sont respectivement caractéristiques des formes monoréduites et biréduites du motif polyoxomolybdate. Par ailleurs, des expériences de spectro-électrochimie, réalisée par G. Izzet sur le polyoxomolybdate précurseur **TBA-K₅Mo^{VI}[I]**, ont permis de confirmer l'attribution de ces signatures spectroscopiques. Après environ 30 min d'irradiation, le système n'évolue plus. Ces premiers résultats démontrent l'existence de processus de transfert d'électrons photo-induit au sein de la dyade **POM-Ir**, conduisant à la photo-accumulation de 1 à 2 électrons au niveau du motif polyoxométallate.

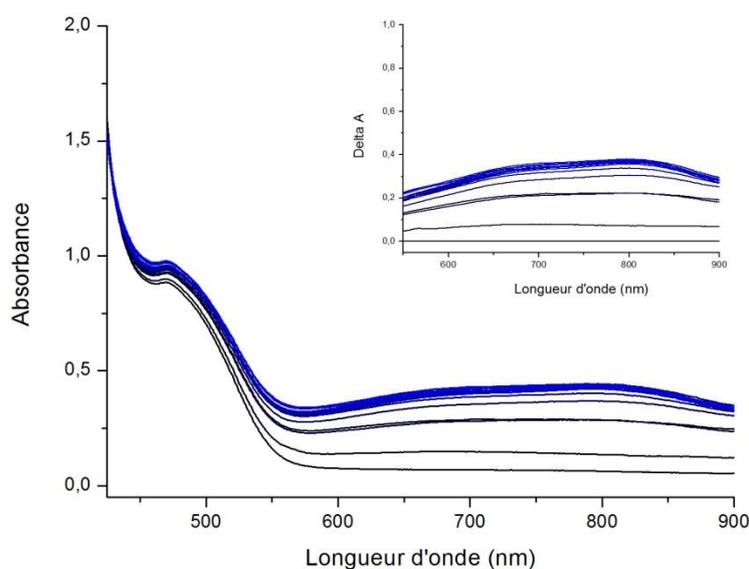


Figure 31. Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de **POM-Ir** (0.2 mM) dans le DMF en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons, la triéthylamine (1 M), enregistrés à intervalles réguliers de 5 min d'irradiation sur une période de 70 min. *Insert* : Spectres d'absorption différentiels sur la région 500-900 nm.

L'addition d'une source de protons au milieu réactionnel étant capable de modifier considérablement les propriétés de réservoir d'électrons du motif polyoxométallate à travers la modulation de ses potentiels de réduction, nous avons souhaité conduire de nouvelles expériences de photolyse en présence d'acide trifluoroacétique. Ainsi, une solution de **POM-Ir** (0.2 mM) dans le DMF a été soumise à une irradiation lumineuse continue (lumière filtrée d'une lampe à Xe entre 400 et 800 nm, 60 mW.cm^{-2}) en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel (NEt_3 , 1 M) et de TFA (100 mM), sous atmosphère inerte.

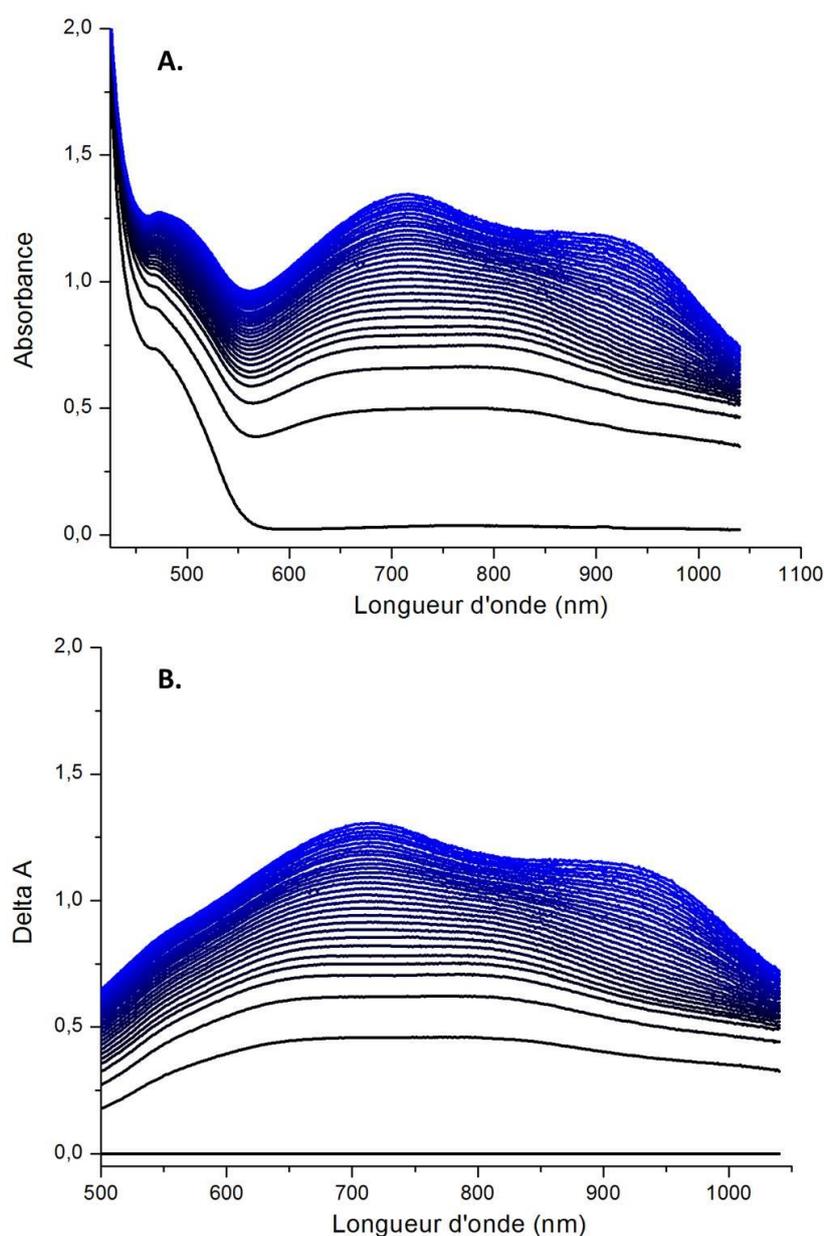


Figure 32. (A) Spectres d'absorption UV-visible d'une solution de **POM-Ir** (0.2 mM) dans le DMF en présence de triéthylamine (1 M) et de TFA (100 mM), enregistrés à intervalles réguliers de 2 min d'irradiation sur une période de 60 min. (B) Spectres d'absorption différentiels sur la région 500-1050 nm.

Des spectres d'absorption UV-visible du milieu réactionnel ont ensuite été enregistrés à intervalles réguliers (**Figure 32**). Dans ces conditions, l'irradiation du milieu réactionnel est à l'origine d'une modification rapide et significative du spectre d'absorption au cours du temps. Au cours d'une première étape (0 à 14 minutes), on observe l'apparition des transitions à 790 et 650 nm, précédemment identifiées en l'absence d'acide et associées à la formation des espèces réduites à 1 et 2 électrons. Dans une seconde étape (14 à 24 minutes), ces deux transitions s'estompent en faveur d'une nouvelle bande d'absorption observée à 690 nm, dominant largement le spectre UV-visible. Au cours d'une dernière étape, on observe finalement l'apparition d'une transition supplémentaire à 950 nm. Afin de déterminer la nature des espèces formées au cours de cette expérience de photolyse, de nouvelles expériences de spectro-électrochimie, en présence d'acide trifluoroacétique, ont été réalisées par G. Izzet sur le polyoxomolybdate précurseur **TBA-K_{Sn}^{Mo}[I]**. Ces études confirment l'existence d'espèces réduites à 4 et 6 électrons, correspondant aux signatures spectrales observées en conditions de photolyse à 690 et 950 nm, respectivement.

Ces résultats confirment la capacité de la dyade **POM-Ir** à réaliser de multiples processus de transfert d'électrons photo-induit, avec la formation rapide et concomitante de formes réduites du motif polyoxométallate. Avec jusqu'à 6 électrons accumulés sous irradiation dans le domaine du visible, il s'agit à ce jour du meilleur système de photo-accumulation moléculaire décrit dans la littérature.

III. Synthèse et caractérisations de nouveaux complexes hétérobinucléaires Ru-Co et Ir-Co

La synthèse d'une unité photosensibilisatrice possédant un ligand pontant sur lequel existe un site de coordination vacant, offre une alternative intéressante aux méthodes de couplage précédentes. En effet, cette approche permet d'envisager l'évaluation modulaire d'un grand nombre de motifs accepteurs d'électrons. Ainsi, au cours des dernières décennies, cette approche a permis le développement de nombreuses dyades homo- et hétérobinucléaires photo-actives que ce soit pour la photocatalyse, la photo-accumulation de charge ou encore l'étude des transferts d'électrons intramoléculaires photo-induits.^{109,121-125}

1. Choix des partenaires et synthèse des complexes hétérobinucléaires:

i. Préparation des unités photosensibilisatrices :

Dans ce cadre, nous nous sommes donc intéressés à la préparation de photosensibilisateurs offrant un motif phénanthroline terminal, sur lequel la coordination d'un site accepteur d'électrons

est possible. La synthèse du complexe polypyridinique de ruthénium, portant un ligand *ppip*, a donc été réalisée à partir d'un protocole décrit dans la littérature (**Figure 33**),¹²⁶ tandis que l'analogue cyclométallé à base d'iridium a fait l'objet d'une publication par le groupe de P. Gupta au cours de ces travaux de thèse.¹²⁷

Dans un premier temps, le ligand 2-(4-formylphényl)imidazo[4,5-*f*][1,10]phénanthroline (*fpip*) est donc synthétisé avec un rendement de 60 %, à partir de la *phendione* via une condensation de type Debus-Radziszewski avec le *terephthalaldehyde*.¹²⁶ Cette étape de synthèse doit être réalisée à une stœchiométrie stricte et une concentration relativement faible, afin d'éviter la double condensation conduisant à la formation du ligand 2,2-*p*-phénylène(imidazo[4,5-*f*][1,10]phénanthroline (*ppip*)).

La poursuite de la synthèse repose sur la construction séquentielle du ligand pontant, par fonctionnalisation du photosensibilisateur (« chimie sur le complexe »). En effet, la faible solubilité du ligand *ppip* ne permet pas de préparer le complexe **Ru-*ppip*** par coordination directe de *ppip* avec $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$. En effet, seul le complexe homodinucléaire de ruthénium est obtenu dans ces conditions.¹²⁶ La complexation du ligand *fpip* au dimère d'iridium $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]_2$, ou au complexe de ruthénium précurseur $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, est alors réalisée avec de très bons rendements de 95 % et 82 %, respectivement. Il est important de noter que la préparation du complexe **Ru-*fpip*** requiert une étape de purification par chromatographie sur gel de silice (MeCN / KNO_3 aqueux (0.4 M), 80:20) qui s'avère inutile dans le cas du complexe **Ir-*fpip***.

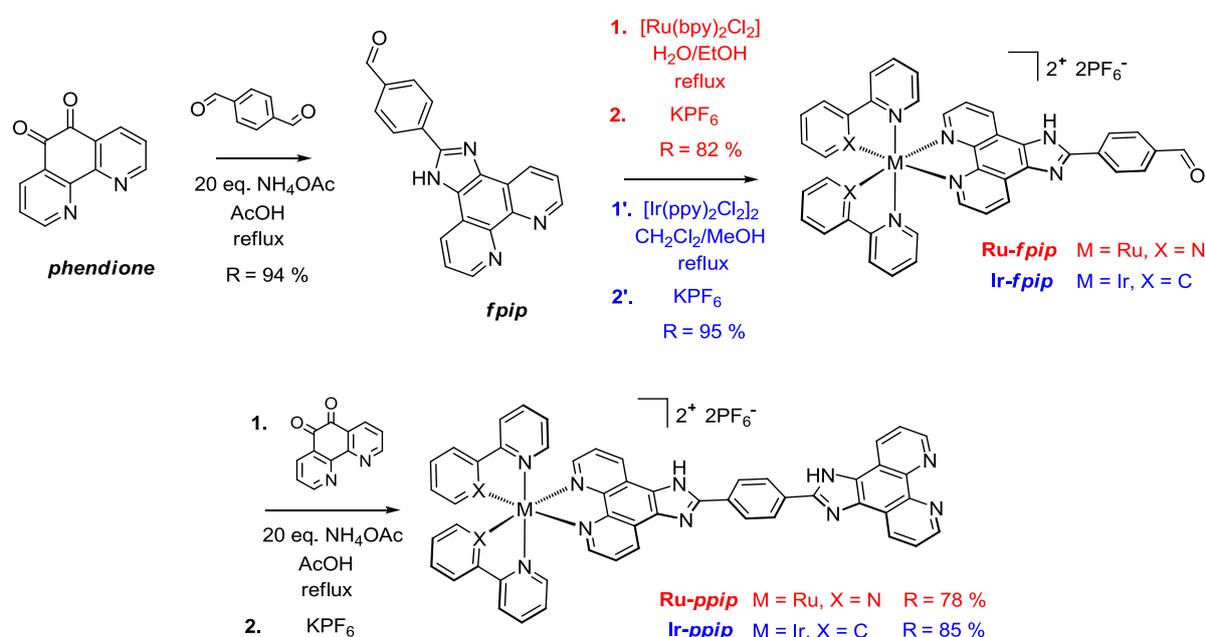


Figure 33. Synthèse des photosensibilisateurs **Ir-*ppip*** et **Ru-*ppip***.

Enfin, la condensation d'un second cycle imidazole permet la préparation des complexes **Ru-*ppip*** et **Ir-*ppip***, avec des rendements de 78 % et 85 %, respectivement. Les caractérisations de ces

composés sont globalement en accord avec celles décrites par X-Y. Li et coll. et P. Gupta et coll.,^{126,127} bien que les signaux observés en RMN ^1H soient fortement sensibles à la concentration de la solution analysée comme cela a déjà pu être observé pour des complexes polypyridiniques de ruthénium présentant des ligands azotés étendus.¹²⁸ En effet, l'existence de phénomènes d'empilement pour des concentrations élevées en complexe est susceptible de modifier significativement les valeurs de déplacements chimiques observées.

ii. Le motif accepteur d'électrons :

Par ailleurs, une sphère de coordination de type cobalt tris-di-imine a rapidement été identifiée comme potentiel accepteur d'électron au sein de ces nouvelles dyades. En effet, ce type de motif a été abondamment étudié comme médiateur redox dans de nombreuses constructions de cellules solaires à colorants,¹²⁹ mais a également été l'un des premiers catalyseurs de cobalt utilisés pour la réduction photocatalytique des protons.^{62,63,77} Dans ce cadre, la préparation de complexes de cobalt(III), précurseurs d'une sphère de coordination polypyridiniques ont été préparés (**Figure 34**). Afin de faciliter la caractérisation RMN ^1H ultérieure des dyades synthétisées, nous nous sommes en effet assurés de la nature diamagnétique des précurseurs utilisés en préférant un centre de type cobalt(III) (d^6 BS) à un centre cobalt(II) (d^7 HS).

Au cours d'une première étape de synthèse, les complexes $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2](\text{Cl})$ et $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Cl})_2](\text{Cl})$ sont obtenus par l'oxydation d'une solution de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en présence de deux équivalents de 2,2'-bipyridine. Dans le cas de $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Cl})_2](\text{Cl})$, cette oxydation est facilement réalisée en présence d'eau oxygénée en milieu acide avec de très bons rendements de 96 %. Ces conditions se sont révélées relativement peu efficaces dans le cas de la préparation du précurseur $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2](\text{Cl})$, pour lequel le recours au Cl_2 gazeux a finalement permis l'obtention du produit désiré avec un rendement de 55 %.¹³⁰

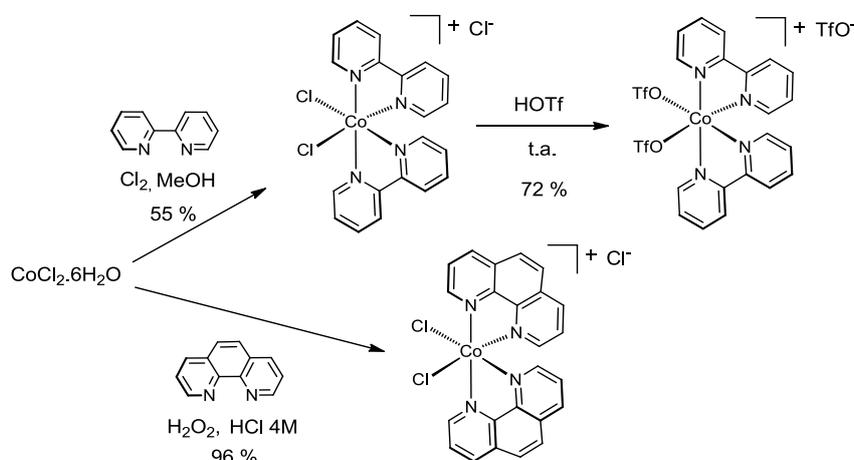


Figure 34. Synthèse des précurseurs de cobalt(III) $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Cl})_2](\text{Cl})$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2](\text{OTf})$.

Afin de faciliter leur complexation avec les photosensibilisateurs, la substitution des deux ligands chlorures par des ligands trifluorométhanesulfonate (triflate, TfO^-), plus labiles, a été envisagée.¹²¹ Dans un premier temps, le complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2](\text{Cl})$ est ainsi placé au reflux dans l'acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique, HOTf) pendant 3 h. L'addition d'un large excès de di-éther conduit à la précipitation d'un solide grisâtre qui est ensuite collecté par filtration, lavé à l'éther di-éthylique puis séché sous vide, permettant finalement d'isoler le complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2](\text{OTf})$ avec un rendement de 72 %. De façon surprenante, l'analogue triflé du complexe $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$ n'a pas pu être synthétisé *via* cette approche, seul le complexe tris-homoleptique $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{Cl}_3$ étant isolé.

iii. Préparation des dyades **Ir-Co** et **Ru-Co** :

Les différents partenaires impliqués dans la construction des dyades ayant été identifiés et synthétisés, la préparation des premiers complexes hétéro-binucléaire **Ru-Co** et **Ir-Co** a finalement été entreprise.

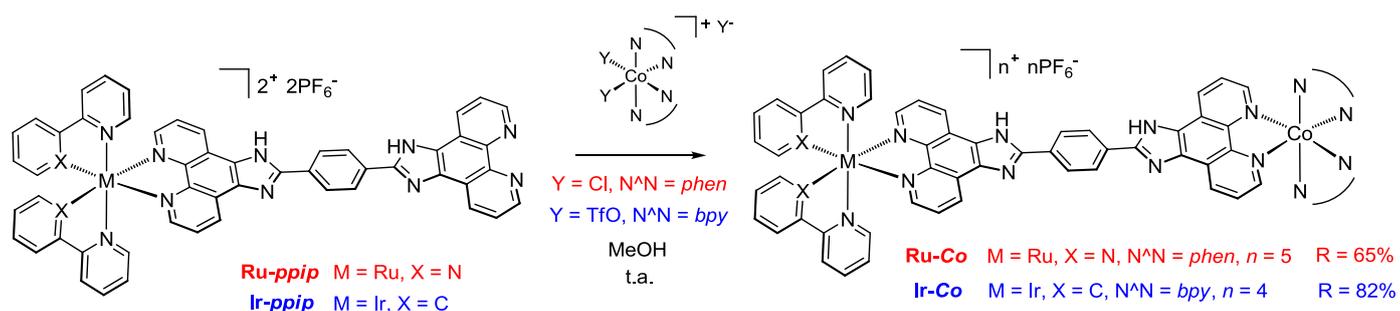


Figure 35. Synthèse des dyades **Ir-Co** et **Ru-Co**.

La synthèse des complexes hétéro-binucléaires a été réalisée en conditions relativement douces, par simple mélange des deux partenaires sous agitation à température ambiante dans le méthanol pendant 3 h. Après évaporation du solvant, le solide est repris dans le volume minimal d'eau. L'ajout de quelques gouttes d'une solution aqueuse saturée en KPF_6 conduit à la précipitation du complexe désiré qui est finalement collecté par filtration, lavé à l'éther diéthylique, puis séché sous vide.

2. Caractérisations :

La caractérisation des deux complexes hétéro-binucléaires obtenus s'est révélée très délicate en raison de la faible solubilité de ces édifices moléculaires multicatationiques, limitant notre capacité à évaluer leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques.

i. Caractérisations par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse:

Les spectres RMN ^1H des complexes **Ru-Co** et **Ir-Co** ont été enregistrés dans le DMSO deutéré et se caractérisent par de nombreux massifs superposés les uns aux autres dans le domaine aromatique (6-9 ppm). Au-delà du grand nombre de signaux attendus et associés aux 48 protons aromatiques de chacun des composés, plusieurs phénomènes sont susceptibles de compliquer encore l'analyse et l'attribution des différents signaux observés. En effet, l'existence de deux couples d'énantiomères ($\Delta\Delta/\Lambda\Lambda$ et $\Delta\Lambda/\Lambda\Delta$), de différents états de protonation possibles sur les deux cycles imidazoles, ainsi que d'une certaine tendance à l'empilement des complexes au niveau de leur ligand pontant aromatique, limite sévèrement toute tentative d'attribution des signaux.

Par ailleurs, le motif polypyridinique de cobalt(III) est susceptible de subir une réduction en cobalt(II) dans les conditions d'ionisation de la spectrométrie de masse (électrospray), générant ainsi un centre métallique nettement plus labile. La décooordination partielle du centre cobalt peut alors être observée pour plusieurs massifs, et n'est cependant pas représentative de l'échantillon initial. Si l'ensemble des massifs obtenus en spectrométrie de masse peut être associé à la formation des complexes hétéro-binucléaires, les spectres de masse n'en sont pas pour autant absolument univoques.

ii. Caractérisations photophysiques (spectroscopie d'absorption UV-visible et spectroscopie d'émission) :

Les propriétés photophysiques d'absorption et d'émission des complexes **Ru-Co** et **Ir-Co** ont été étudiées et comparées à celles de leurs précurseurs respectifs. L'ensemble des spectres d'absorption UV-visible a ainsi été enregistré en solution (1.0×10^{-5} M) dans l'acétonitrile. Les différentes transitions observées sont rassemblées au **Tableau 6** et ont été attribuées par comparaison avec les données de la littérature.

Composé	λ_{max} (nm), [ϵ ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]		
	Transition π - π^* ₍₁₎	Transition π - π^* _(pont)	Transfert de charge du métal vers le ligand
Ru-fpip	288 [73500]	382 [54800]	465 [15800]
Ru-Co	287 [55400]	373 [34100]	461 [14800]
Ir-fpip	290 [52000]	379 [53400]	480 [4200]
Ir-Co	288 [39500]	361 [30500]	475 [2400]

Tableau 6. Propriétés d'absorption UV-visible des complexes **Ir-fpip**, **Ru-fpip**, **Ir-Co** et **Ru-Co**.

Les spectres des complexes de ruthénium **Ru-fpip** et **Ru-Co** présentent les caractéristiques précédemment observées pour cette famille de composé. Ils se caractérisent donc par trois bandes d'absorption aisément identifiables. Dans le domaine ultraviolet, deux bandes intenses sont observées autour de 290 et 380 nm, associées à des transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur les ligands *bpy* et sur le ligand azoté étendu *fpip*, respectivement. Une troisième bande, située autour de 460 nm dans le domaine du visible, est attribuée à un transfert de charge depuis le centre métallique vers les ligands. Les spectres UV-visible des complexes d'iridium **Ir-fpip** et **Ir-Co** présentent, quant à eux, une allure très similaire avec deux transitions dans le domaine ultraviolet autour de 290 et 380 nm et la bande de transfert MLCT vers 480 nm.

En parallèle, les spectres d'émission des différents composés ont été enregistrés en solutions iso-absorptives dans l'acétonitrile. Dans le cas des complexes d'iridium **Ir-fpip** (Figure 36, courbe bleue) et **Ir-Co** (Figure 36, courbe verte), on observe ainsi après excitation à 420 nm, une bande d'émission large centrée autour de 570 nm et en bon accord avec les valeurs de longueur d'onde généralement observées pour cette famille de complexe.^{116,117} Par ailleurs, on observe une extinction quasiment quantitative de la luminescence associée au complexe **Ir-Co** en comparaison à celle mesurée pour le complexe **Ir-fpip**.

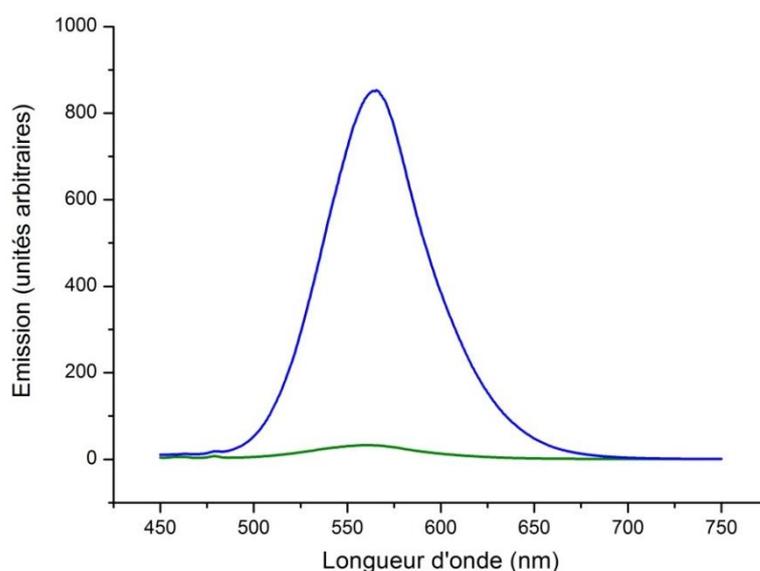


Figure 36. . Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm) des complexes **Ir-fpip** (bleu) et **Ir-Co** (vert) en solution dans l'acétonitrile dégazé.

Les complexes de ruthénium se caractérisent par un comportement relativement similaire à ce qui est observé chez leurs analogues cyclométallés d'iridium. Après excitation à 455 nm, on observe ainsi une bande d'émission large centrée autour de 600 nm. Cependant, la luminescence observée dans le cas du complexe **Ru-Co** semble moins affectée que précédemment. En effet, en comparaison à celle mesurée pour le complexe **Ru-fpip**, l'extinction du signal est limitée à environ 20 %. Ces valeurs d'extinction de fluorescence constituent des résultats encourageants, en particulier

pour la dyade **Ir-Co**, pouvant suggérer l'existence de phénomènes de transfert d'électrons photo-induits depuis l'état excité du photosensibilisateur vers le centre Co(III), accepteur d'électrons.

iii. Détermination des propriétés photocatalytiques de réduction des protons:

Les résultats spectroscopiques encourageants obtenus pour les deux assemblages bimétalliques nous ont incités à évaluer leur activité photocatalytique de réduction des protons en hydrogène. De nombreux solvants, ou mélanges de solvants (acétone, acétonitrile, acétone/eau, acétonitrile/eau), et différents types de donneurs d'électrons sacrificiels (TEA, TEOA, acide ascorbique) ont été évalués. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure de trouver des conditions permettant la dissolution complète, et pérenne au cours de la durée de l'expérience, des composés, limitant ainsi notre capacité à réaliser des mesures de production photocatalytique d'hydrogène. La présence de deux groupements imidazole au sein du ligand pontant pourrait expliquer les difficultés de solubilisation rencontrées. En effet, ces groupements autorisent l'existence de différents états de protonation en fonction du donneur d'électron sacrificiel utilisé et sont donc probablement à l'origine de diverses formes peu solubles du photo-catalyseur.

IV. Conclusions et perspectives

De nouvelles dyades présentant des unités photosensibilisatrices à base de complexes de ruthénium ou d'iridium et un motif accepteur d'électrons ont été synthétisées, *via* différentes méthodologies de couplage, modulaires et performantes. La polyvalence de la triple liaison d'un alcyne terminal dans ce contexte a notamment été mise en évidence à travers une cyclo-addition azoture-alcyne catalysée au cuivre et une réaction de Sonogashira. Dans le cas de **Ru-Cu** et de **POM-Ir**, les caractérisations spectroscopique et électrochimique des nouvelles dyades synthétisées ont permis de mettre en évidence des processus de transfert d'électrons photo-induits, qui constituent l'un des événements majeurs de la photosynthèse artificielle. Ces deux premières méthodologies de couplage se sont ainsi révélées efficaces et performantes dans le cadre de l'assemblage de dyades photo-actives. Ces approches pourraient donc être appliquées à des photosensibilisateurs plus élaborés, présentant notamment des fonctions d'ancrage disponibles pour réaliser la chimisorption des édifices obtenus à la surface d'oxydes métalliques conducteurs.

Par ailleurs, la synthèse des complexes hétéro-binucléaires **Ru-Co** et **Ir-Co** a également été réalisée. Une approche reposant sur la chimie de coordination a cette fois-ci été préférée. Les difficultés rencontrées lors de la synthèse et la caractérisation de ces dyades, essentiellement liées à leur faible solubilité, sont cependant inhérentes à l'étude de ces systèmes en conditions homogènes.

En effet, une fois greffées à la surface de films d'oxydes métalliques conducteurs, ces espèces seraient en mesure d'être évaluées sous diverses conditions de solvant, et notamment en conditions aqueuses. De plus, cette approche pourrait faciliter la construction de la dyade en permettant la réalisation de l'étape de métallation du motif accepteur d'électrons post-greffage. Dans ce cadre, le développement de nouveaux complexes photosensibles, dotés de fonction d'ancrage permettant une fixation robuste à la surface de films d'oxydes métalliques conducteurs, est un point de développement crucial vers la construction de cellules photo-électrocatalytiques pour la réduction des protons.

Chapitre III :

Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes polypyridiniques de ruthénium fonctionnalisés pour la photosensibilisation d'oxydes transparents conducteurs

Depuis 1991 et les travaux pionniers de M. Grätzel sur les cellules solaires à colorant,³⁴ le développement de films conducteurs photosensibilisés est apparu comme un domaine en pleine expansion.^{131,132} Qu'il s'agisse de la sensibilisation par des colorants moléculaires de semiconducteurs de type n ^{30,133} ou de semiconducteurs de type p ,^{16,45,132} de nombreuses études ont mis en évidence l'importance du choix du photosensibilisateur, et de ses propriétés intrinsèques, sur les processus de transfert électronique se déroulant à l'interface.¹³⁴ La nature des fonctions d'ancrage du photosensibilisateur à la surface du semiconducteur s'est, par exemple, révélée d'une importance capitale pour assurer une bonne communication électronique entre les deux partenaires.³⁶ Cependant, la construction de cellules photo-électrocatalytiques pour la dissociation de l'eau requiert la synthèse d'édifices moléculaires complexes, associant à une unité de collecte de l'énergie lumineuse un motif catalytique.¹⁶ Dans ce cadre, le développement de nouveaux photosensibilisateurs fonctionnalisés à la fois pour le greffage sur oxyde métallique et pour le couplage à une unité catalytique constitue un enjeu majeur.

Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes polypyridiniques de ruthénium développés pour la photosensibilisation d'un semiconducteur de type p , l'oxyde de nickel (NiO), seront décrites en détail. Les différentes voies de synthèse explorées seront présentées et leurs avantages respectifs discutés à la lumière des résultats obtenus. Dans un second temps, la construction de premières photo-électrodes moléculaires reposant sur l'utilisation de ces nouveaux photosensibilisateurs sera présentée et nous décrirons les propriétés photo-électrochimiques des dispositifs élaborés.

I. Synthèse de nouveaux complexes polypyridiniques de ruthénium fonctionnalisés par quatre groupements phosphoniques

1. Contexte :

i. Objectifs de synthèse :

Au cours des dernières décennies, une très grande variété de photosensibilisateurs moléculaires a été développée pour la construction des cellules solaires à colorant. On distingue généralement deux grandes familles de photosensibilisateurs, selon la nature des éléments qui les composent : les photosensibilisateurs organiques^{29,30} et les photosensibilisateurs à base de métaux de transition.¹³⁵ Forts de premières études sur la synthèse de systèmes photocatalytiques à base de ruthénium⁴⁹ et des compétences du laboratoire dans la construction de photo-électrodes moléculaires, nous nous sommes particulièrement intéressés à ce type de colorant. Présentant une large absorption dans le domaine du visible, des propriétés photophysiques particulièrement étudiées et une réactivité bien connue, cette famille de composés a été abondamment étudiée dans le contexte de la construction de cellules solaires à colorant.¹³⁶⁻¹³⁹ L'environnement aqueux, requis pour la construction de cellules photo-électrocatalytiques à colorant pour la photodissociation de l'eau, impose cependant des contraintes nouvelles sur le choix de la fonction d'ancrage assurant la chimisorption du colorant à la surface de l'électrode.¹⁶ En accord avec les données de la littérature présentées au chapitre I, nous avons décidé de retenir des fonctions d'ancrage de type acide phosphonique qui présentent une meilleure robustesse en milieu aqueux que les fonctions carboxylates généralement utilisées dans les cellules solaires à colorant.¹⁴⁰

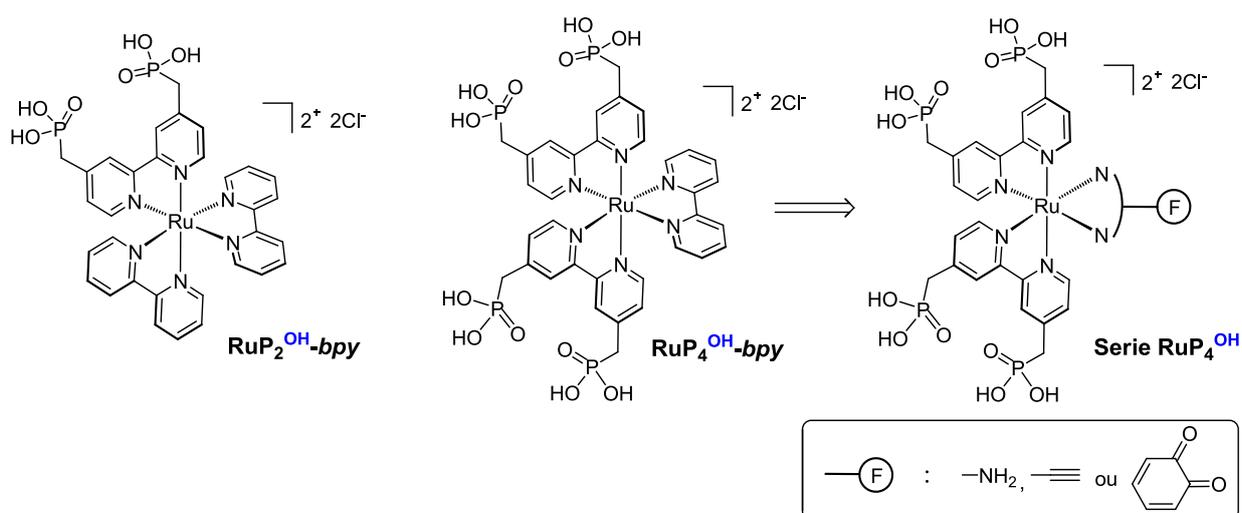


Figure 37. Structures des complexes de ruthénium modèles $\text{RuP}_2^{\text{OH}}\text{-bpy}$ et $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ et des groupements fonctionnels d'intérêt.

Des études préliminaires et non-publiées, réalisées au laboratoire au cours du stage post-doctoral d'Adeline Leyris, ont mis en évidence l'importance du nombre de fonctions d'ancrage présentes sur le complexe. Ainsi une augmentation du nombre d'acide phosphonique de deux (**Figure 37**, $\text{RuP}_2^{\text{OH}}\text{-bpy}$) à quatre (**Figure 37**, $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$) sur des complexes polypyridiniques de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, permet l'optimisation de la densité de greffage à la surface de lames planes d'oxyde d'étain-indium (*ITO – Indium-Tin Oxide*). Par ailleurs, ce nombre accru de fonctions de greffage est à l'origine d'une meilleure stabilité des édifices, en réduisant le risque de relargage du colorant en conditions de fonctionnement.¹⁴⁰ F. Odobel et coll. ont également proposé que le découplage électronique provoqué par la présence d'un bras méthylène entre le colorant et les fonctions d'ancrage permettait de retarder la recombinaison de charge entre la forme réduite du photosensibilisateur et les lacunes électroniques photogénérées au niveau de l'oxyde métallique.³⁶

Dans ce chapitre, nous nous sommes particulièrement intéressés au remplacement du ligand 2,2'-bipyridine du complexe modèle $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ par des ligands fonctionnalisés pour un couplage ultérieur avec un motif catalytique, tels que des alcynes ou des amines aromatiques (**Figure 37**, Série RuP_4^{OH}). Ainsi, nous avons souhaité développer une voie de synthèse permettant l'accès à des complexes de ruthénium portant quatre acides méthylphosphoniques, sur la base du squelette du complexe $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$. La synthèse de ces colorants sous leur forme estérifiée a cependant été privilégiée afin de répondre à plusieurs contraintes liées aux acides phosphoniques. En effet, les acides phosphoniques sont généralement à l'origine d'une diminution significative de la solubilité en milieu organique des complexes associés, rendant ainsi délicate toute nouvelle étape de synthèse. La meilleure solubilité des esters de phosphonate constitue donc un point-clef vers la synthèse de complexes de ruthénium présentant de nouvelles fonctionnalisations.

ii. Etat de l'art :

A ce jour, il existe deux grandes procédures permettant la préparation de complexes polypyridiniques de ruthénium portant quatre acides phosphoniques, sur le modèle du complexe $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$.

Une première méthode s'inspire des procédures généralement utilisées pour la synthèse de composés bis-hétéroleptiques du ruthénium (**Figure 38**) de type $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}'^{\wedge}\text{N}')]^{2+}$ (avec $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ et $\text{N}'^{\wedge}\text{N}'$, deux ligands di-imines de nature différentes).¹⁴¹ Plusieurs auteurs proposent ainsi le recours à un intermédiaire chloré de formule générale *cis*- $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2\text{Cl}_2]$ (avec *bmdep-bpy*: 4,4'-bis(méthyl-(diéthylphosphonate))-2,2'-bipyridine).¹⁴²⁻¹⁴⁴ En 1998, le groupe de B. Gregg décrit ainsi pour la première fois la synthèse d'un complexe de ruthénium portant quatre acides phosphoniques, *via* la mise en réaction de cet intermédiaire-clef avec un équivalent de 4,4',5,5'-tetraméthyl-2,2'-

bipyridine (*tm-bpy*).¹⁴² Le complexe $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{tm-bpy})]^{2+}$ n'est cependant pas isolé et le brut réactionnel est immédiatement soumis à l'hydrolyse des fonctions ester. En 1999, Fitzmaurice et coll. réalisent la préparation du complexe $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{dm-bpy})]^{2+}$ (avec *dm-bpy* : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine), *via* une procédure de synthèse analogue.¹⁴⁴ On notera que le composé obtenu aura, cette fois-ci, fait l'objet d'une étape de purification par chromatographie d'exclusion stérique sur une résine de type Sephadex. La préparation du composé *cis*- $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2\text{Cl}_2]$ constitue ainsi une étape importante de cette voie de synthèse. Les groupes de F. Odobel et C. Bignozzi ont d'ailleurs réexaminé la synthèse de cette famille de précurseurs, mettant en évidence une hydrolyse partielle des esters de phosphonate dans les conditions de préparation retenues.¹⁴⁵

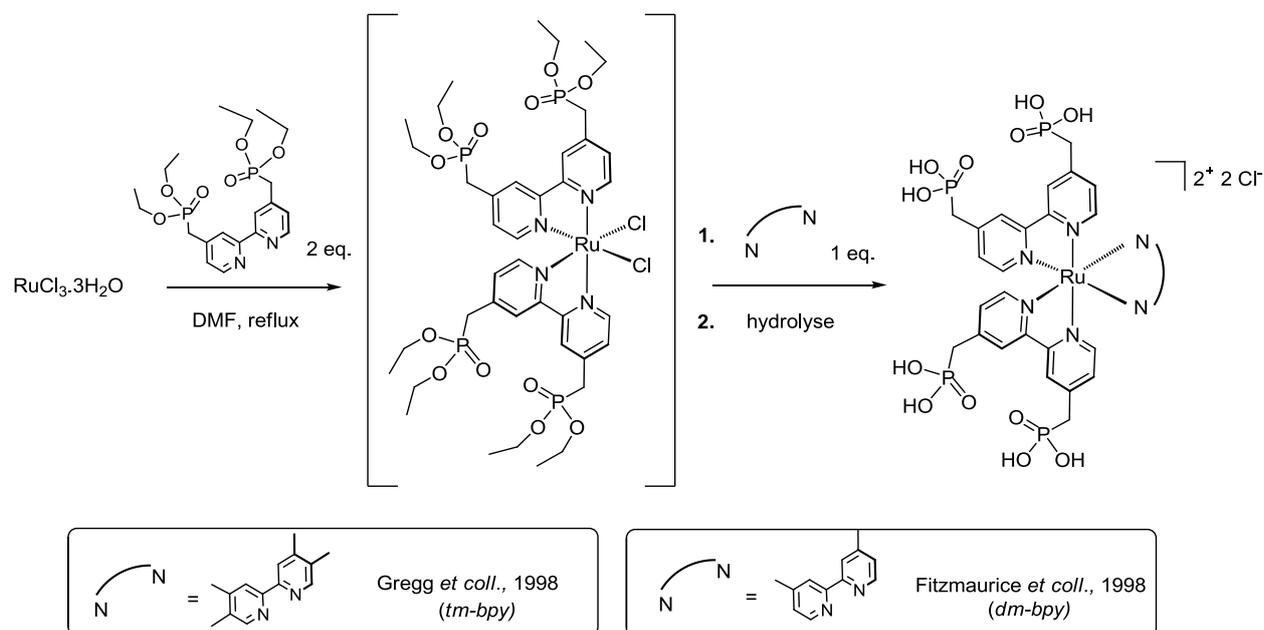


Figure 38. Schéma de synthèse général développé par les groupes de B. Gregg et D. Fitzmaurice.

Alternativement, une seconde voie de synthèse exploite la réactivité particulière des complexes organométalliques de type $(\eta^6\text{-arène})\text{-Ru(II)}$. Ainsi, le groupe de C. Bignozzi a décrit en 2010 l'utilisation du dimère de ruthénium(II) $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ lui permettant de générer *in situ* un cation arène-Ru, tétracoordiné et relativement réactif, de type $[\text{Ru}(\text{dn-bpy})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}]^+$ (avec *dn-bpy* : 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine).¹⁴⁶ Au cours d'une deuxième étape de synthèse, les ligands *bmdep-bpy* portant les esters de phosphonate sont introduits par substitution de l'arène et du ligand chlorure en conditions d'activation thermique. Ici encore, le complexe obtenu n'est pas isolé, mais subit immédiatement l'hydrolyse des esters de phosphonate en milieu acide. En 2012, cette approche organométallique a également été mise en œuvre par T.J. Meyer et coll. dans le cadre de la préparation d'une dyade greffable de ruthénium pour la photo-oxydation de l'eau (**Figure 39**).¹⁴⁷ Dans ces travaux, une étape de synthèse supplémentaire impliquant l'échange du ligand chlorure coordonné au ruthénium par un ligand triflate est réalisée. Cet échange de ligand trouvera sa justification en 2013 avec la publication par ce groupe d'une méthodologie de synthèse détaillée et

exhaustive *via* cette approche organométallique.¹⁴⁸ Il apparaît alors que la substitution d'un ligand chlorure par un ligand triflate permet d'abaisser l'énergie d'activation nécessaire à la substitution de l'arène par les ligands di-imine. Dans ces derniers travaux, le groupe de T.J. Meyer a privilégié l'utilisation d'une activation micro-onde permettant de réduire significativement la durée des synthèses.

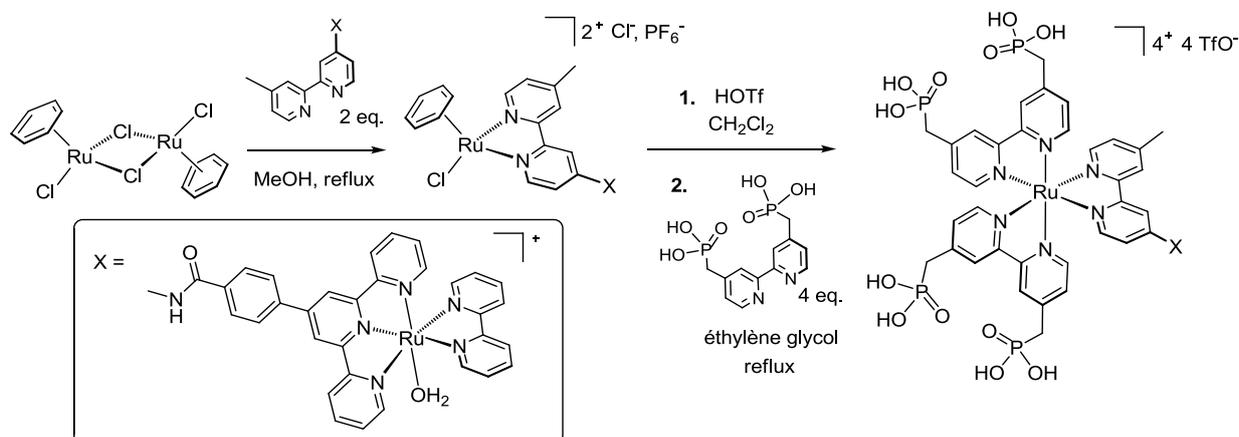


Figure 39. Protocole de synthèse développé par le groupe de T.J. Meyer pour la préparation d'une dyade de ruthénium, disposant de quatre acides phosphoniques disponibles pour le greffage.

La voie de synthèse classique (**Figure 38**) est particulièrement attrayante puisqu'elle permet d'introduire le ligand fonctionnalisé au cours de la dernière étape de synthèse, limitant ainsi le risque d'incompatibilité entre les groupements fonctionnels introduits et les conditions expérimentales. Cependant, des études préliminaires menées au laboratoire avant le début de mes travaux de thèse, ont montré que la préparation du composé $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2\text{Cl}_2]$ était peu reproductible. Quelles que soient les conditions mises en œuvre, le complexe $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2\text{Cl}_2]$ n'a, en effet, pas pu être isolé sous une forme suffisamment pure. Dans ce cadre, il nous est apparu judicieux de nous concentrer sur la voie de synthèse organométallique, pour laquelle la littérature était plus abondante et détaillée. Enfin, au cours de ma troisième année de thèse, une nouvelle voie de synthèse a été décrite par le groupe de S. Rau, permettant la construction d'espèces hétérobimétalliques de type Ru-Pt disposant de quatre acides phosphoniques pour le greffage sur des oxydes métalliques transparents.⁴⁷ Cette voie de synthèse alternative sera discutée dans la suite de ce chapitre.

2. Voie de synthèse organométallique : préparation du complexe modèle $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$

Alors que les travaux originaux de C. Bignozzi reposent sur une synthèse *one-pot* ne permettant pas l'isolation du cation arène-Ru transitoirement formé,¹⁴⁶ le groupe de T.J. Meyer a fait le choix d'isoler ce composé intermédiaire dans ses travaux de 2012.¹⁴⁷ Notre étude a ainsi débuté par la préparation du complexe modèle $\text{RuP}_4\text{-bpy}$, portant un ligand 2,2'-bipyridine, par une

approche similaire (**Figure 40**). Dans une première étape, l'ouverture du complexe dinucléaire de ruthénium $[\text{Ru}(\text{Ar})\text{Cl}_2]_2$ (avec Ar un groupement de type arène, benzène ou *p*-cymène) est réalisée par la 2,2'-bipyridine et permet d'isoler le cation arène-Ru sous la forme de son sel d'hexafluorophosphate. Quel que soit l'arène employé, d'excellents rendements ont été obtenus pour cette étape. La substitution du ligand chlorure par un ligand trifluorométhylsulfonate (TfO^- , noté triflate dans la suite de ces travaux) est ensuite réalisée dans le dichlorométhane, en présence d'un large excès d'acide trifluorométhylsulfonique (100 équivalents). Finalement, le composé triflé obtenu est mis en réaction avec deux équivalents de ligand *bmdep-bpy* permettant ainsi l'introduction des fonctions d'ancrage.

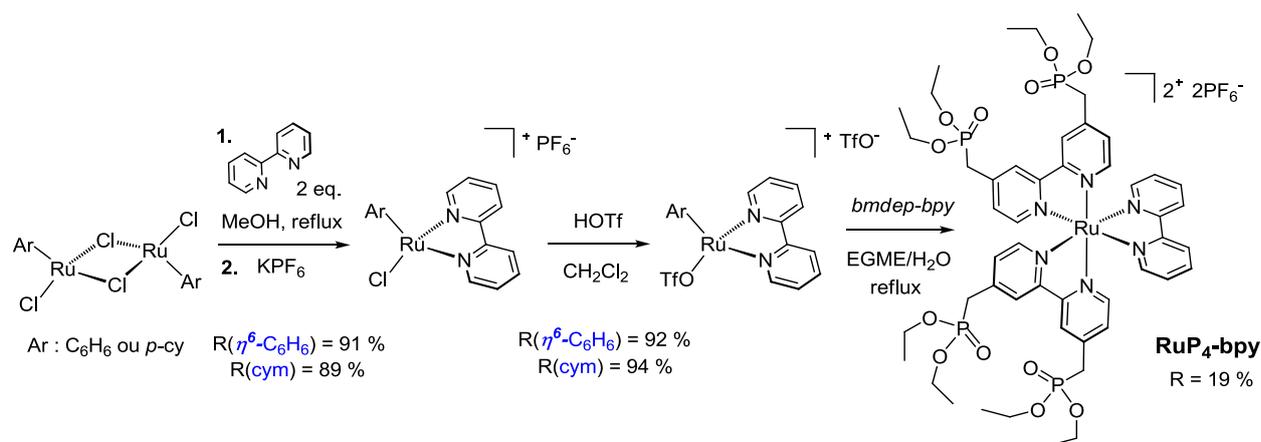


Figure 40. Protocole de synthèse mis en œuvre pour la synthèse du complexe modèle **RuP₄-bpy** (EGME - ethylene glycol monomethyl ether).

A ce stade, il apparaît important de préciser que la solubilité du complexe tétraphosphonate obtenu est singulièrement différente de celle généralement observée pour des complexes polypyridiniques de ruthénium. En effet, il se révèle soluble dans l'eau, même sous la forme de son sel d'hexafluorophosphate. La précipitation du complexe par métathèse d'anion n'étant donc plus possible, nous avons dû modifier les traitements communément mis en œuvre pour la préparation de ce type de composés (cf. partie expérimentale). La synthèse du complexe modèle **RuP₄-bpy** a ainsi été réalisée avec succès par le recours à la voie de synthèse organométallique en condition thermique. Nous nous sommes alors intéressés à mieux comprendre les différentes étapes de cette synthèse afin de permettre leur optimisation.

i. Activation des précurseurs arène-Ru :

La cinétique de formation du complexe **RuP₄-bpy** a été suivie par spectroscopie UV-vis pour différents cations arène-Ru, afin d'évaluer le rôle joué par la substitution du ligand chlorure par un ligand triflate (**Figure 41, droite**). Les expériences ont été réalisées dans l'éthanol au reflux, avec le prélèvement d'un aliquot du milieu réactionnel à intervalles réguliers. L'évolution de l'absorbance

mesurée à 459 nm, caractéristique de la bande de transfert de charge du métal vers le ligand (*MLCT* – *Metal to Ligand Charge Transfer*) du complexe **RuP₄-bpy** est présentée en **Figure 41**.

Il est intéressant de remarquer que la cinétique de formation du complexe **RuP₄-bpy** se révèle très sensible à la sphère de coordination du précurseur organométallique. En effet, lorsque les précurseurs triflés sont utilisés (**Figure 41**, courbes rouge et orange), on observe une augmentation rapide de l'absorbance associée à la formation du complexe **RuP₄-bpy**, quel que soit l'arène coordonné au centre métallique. Après 5 h d'expérience, on observe ainsi un plateau indiquant que le système a atteint son équilibre. Au contraire, dans le cas des précurseurs chlorés, on observe une différence nette selon la nature de l'arène coordonné au ruthénium. En effet, l'absorbance associée à la réaction menée en présence de $[\text{Ru}(\text{bpy})(\eta^6\text{-cym})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**Figure 41**, courbe bleue) évolue peu au cours du temps. Ce résultat semble indiquer que le cation $[\text{Ru}(\text{bpy})(\eta^6\text{-cym})\text{Cl}]^+$ se révèle peu réactif dans ces conditions, ne permettant pas la formation du complexe **RuP₄-bpy**. Au contraire, lorsque le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**Figure 41**, courbe verte) est utilisé, on observe une augmentation modeste de l'absorbance mesurée à 459 nm au cours du temps (environ 20 % de l'augmentation mesurée en présence de précurseurs triflés). Cette plus grande inertie à la substitution des cations *p*-cymène-Ru par rapport aux cations benzène-Ru est un comportement connu de cette famille de complexes organométalliques du ruthénium. Les conversions de chacune de ces synthèses à partir des différents précurseurs arène-Ru, ont été calculées *via* les absorbances mesurées après 7 h de réaction et sont données au **Tableau 7**.

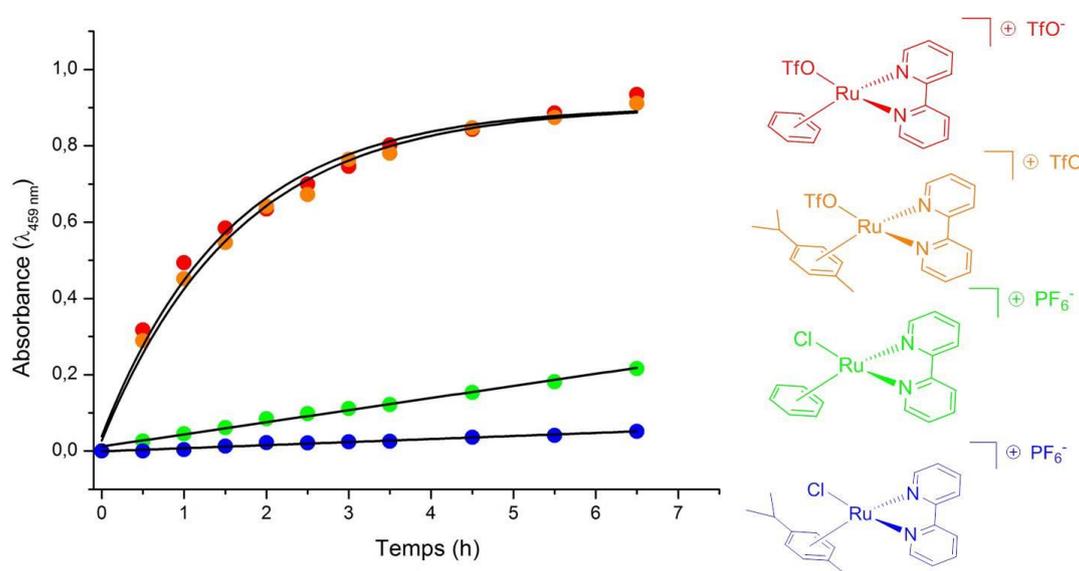


Figure 41. *Gauche.* Évolution de l'absorbance mesurée à 459 nm au cours de la synthèse du complexe **RuP₄-bpy** dans l'éthanol au reflux, en présence de 2 équivalents de ligand *bmdep-bpy* et 1 équivalent de $[\text{Ru}(\text{bpy})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{OTf})](\text{OTf})$ (rouge), $[\text{Ru}(\text{bpy})(\eta^6\text{-cym})(\text{OTf})](\text{OTf})$ (orange), $[\text{Ru}(\text{bpy})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Cl})](\text{PF}_6)$ (vert) ou $[\text{Ru}(\text{bpy})(\eta^6\text{-cym})(\text{Cl})](\text{PF}_6)$ (bleu). *Droite.* Structures des différents précurseurs arène-Ru évalués.

Il apparaît ainsi que la nature de la sphère de coordination du précurseur arène-Ru joue un rôle primordial dans la cinétique de la réaction permettant l'introduction des ligands bipyridines

portant les esters de phosphonate. Ainsi, la substitution d'un ligand chlorure par un ligand triflate favorise la formation du complexe désiré, en accord avec l'étude de Meyer et coll.¹⁴⁸

Arène	Anion	Conversion	Conditions
Benzène	Cl ⁻	6 %	EtOH absolu 90°C
	TfO ⁻	32 %	EtOH absolu 90°C
<i>p</i> -cymène	Cl ⁻	< 2 %	EtOH absolu 90°C
	TfO ⁻	34 %	EtOH absolu 90°C

Tableau 7. Conversion en **RuP₄-bpy** à partir de différents précurseurs arène-Ru (calculés à partir des absorbances mesurées après 7 h de réaction dans l'éthanol au reflux).

Les conversions en complexe **RuP₄-bpy** obtenus avec les précurseurs triflés sont en bon accord avec les résultats du groupe de T.J. Meyer en 2012.¹⁴⁷ Cependant, les conditions d'activation thermiques que nous avons initialement retenues ont depuis été supplantées par une nouvelle procédure de synthèse faisant appel à une activation micro-onde du milieu réactionnel. Ces nouveaux travaux de méthodologie de synthèse, menés par T.J. Meyer et coll. ont permis des progrès significatifs en termes de rendements et de purification.¹⁴⁸ Dans ce contexte, le laboratoire a décidé de faire l'acquisition d'un réacteur de synthèse à micro-onde afin de permettre, entre autres, de développer plus avant la synthèse de ce type de composés.

ii. Conditions micro-ondes :

Il est généralement admis dans la littérature que le recours à la synthèse par voie micro-onde présente de nombreux avantages.^{149,150} Pour la plupart des synthèses, on observe ainsi une diminution significative de la durée de l'expérience, passant parfois d'une douzaine d'heures à quelques dizaines de minutes. Ce temps de réaction réduit, associé à une température de travail rapidement atteinte, limite également le nombre de réactions parasites pouvant avoir lieu dans le milieu réactionnel. On observe ainsi généralement une répartition plus « gaussienne » des produits formés.¹⁵¹ La plupart des synthèses par voie micro-onde étant réalisées en tubes scellés, il est également important de tenir compte du rôle significatif de l'augmentation de la pression exercée sur le milieu réactionnel. L'ensemble des propriétés de l'activation par voie micro-onde fait donc de cette technique une alternative de choix à l'activation thermique classiquement utilisée. L'utilisation d'une activation par voie micro-onde s'est récemment développée dans le cadre de la synthèse des complexes polypyridiniques de ruthénium.¹⁵¹⁻¹⁵³ Bien que ce mode d'activation ne soit pas

compatible avec tous les groupements fonctionnels,¹⁵⁴ il permet d'évaluer un grand nombre de conditions expérimentales dans un temps relativement court.

Dans ce cadre, nous avons souhaité évaluer le rôle de différents paramètres expérimentaux (durée d'expérience et solvant, notamment) sur la synthèse du complexe modèle **RuP₄-bpy**. Ces études ont été réalisées en collaboration avec J-F. Lefebvre, post-doctorant au sein du laboratoire. Les résultats sont présentés au **Tableau 8**.

Entrée	Réactif		Solvant	Durée de l'expérience	Rendement RuP ₄ -bpy	Rendement RuP ₄ -bpy mono-hydrolysé
	Arène	Anion				
1	benzène	TfO ⁻	EtOH	20 min	58 %	n.d.
2	benzène	Cl ⁻	EtOH	20 min	42 %	26 %
3	benzène	Cl ⁻	MeOEtOH	20 min	33 %	n.d.
4	benzène	Cl ⁻	EtOH	2 x 20 min	30 %	n.d.
5	benzène	Cl ⁻	MeOEtOH	2 x 20 min	30 %	34 %
6	benzène	Cl ⁻	MeCN	2 x 20 min	-	-
7	<i>p</i> -cymène	TfO ⁻	EtOH	20 min	60 %	n.d.
8	<i>p</i> -cymène	Cl ⁻	EtOH	20 min	20 %	14 %
9	<i>p</i> -cymène	Cl ⁻	EtOH	2 x 20 min	25 %	22 %

Tableau 8. Rendements après purification en **RuP₄-bpy** en fonction des conditions expérimentales utilisées (réactifs, solvant et durée de l'expérience). Température de consigne de 150 °C, régulée par un détecteur infrarouge. Pression mesurée comprise entre 1 et 10 bar, selon le solvant utilisé.

Pour chacune de ces conditions, la réaction a été conduite à 150°C, sous activation micro-onde. Le complexe **RuP₄-bpy** a ensuite été purifié par chromatographie sur gel de silice, en utilisant un mélange MeCN / KNO₃ aqueux (0.4 M), 80:20 comme éluant. Au cours de cette étape de purification, un second produit de couleur rouge intense a également été identifié. Celui-ci ne migre que lorsque la polarité de l'éluant est suffisamment élevée (MeCN / KNO₃ aqueux (0.4 M), 70:30). Ce complexe de ruthénium a été isolé et caractérisé par spectroscopie RMN du proton et spectrométrie de masse. Il se révèle être la forme mono-hydrolysée du complexe **RuP₄-bpy**, expliquant ainsi sa plus grande affinité pour la surface de silice. Il est intéressant de noter que la zone de dépôt reste partiellement colorée, ce qui suggère la formation au cours de la synthèse de complexes ayant subi plus d'une hydrolyse de leurs esters de phosphonates et étant désormais solidement adsorbés à la surface de la phase solide. L'hydrolyse partielle des esters de phosphonate au cours de la synthèse des complexes polypyridiniques de ruthénium semble ainsi être un problème commun aux différentes voies de synthèse explorées jusqu'ici.¹⁴⁵ Bien que le rendement en **RuP₄-bpy** soit parfois

modeste, il apparaît cependant important de tenir compte des formes partiellement hydrolysées de ce complexe qui témoignent de la réactivité souhaitée. Pour chacune des conditions expérimentales évaluées, nous avons alors déterminé dans quelle mesure les processus d'hydrolyse des fonctions ester étaient à l'œuvre.

Les différences de réactivité liées à la nature de la sphère de coordination du cation arène-Ru précurseur, mises en évidence en conditions thermiques, sont à nouveau observées en conditions micro-onde. Ainsi, les précurseurs triflés ont une réactivité supérieure aux précurseurs chlorés (**Tableau 8**, entrées 1-2 et 7-8). De même, la nature de l'arène coordonné au centre métallique ne semble pas affecter significativement la réactivité des précurseurs triflés. En effet, ceux-ci conduisent à la formation du complexe **RuP₄-bpy** avec de bons rendements quel que soit l'arène coordonné au centre métallique (**Tableau 8**, entrées 1-7). Au contraire, la réactivité des précurseurs chlorés est sensible à la nature de l'arène présent dans la sphère de coordination du ruthénium. De meilleurs rendements sont ainsi obtenus pour les complexes portant un groupement benzène plutôt qu'un groupement *p*-cymène (**Tableau 8**, entrées 2-8 et 4-9).

Les cations $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Ar})\text{Cl}]^+$ n'étant pas totalement solubles dans l'éthanol absolu, nous avons souhaité évaluer l'influence d'un changement de solvant sur la synthèse du complexe **RuP₄-bpy**. Outre les possibles effets sur la réactivité d'une modification de la constante diélectrique du solvant, il apparaît également important de tenir compte de la pression atteinte par le milieu réactionnel lorsque la synthèse micro-onde est réalisée en tube scellé. En effet, selon les solvants, leur température d'ébullition et leur pression de vapeur saturante à la température de l'expérience, la pression exercée sur le milieu réactionnel est plus ou moins importante (**Tableau 9**).

Solvant	Température d'ébullition	Pression atteinte en tube scellé (150°C)
<i>Ethanol</i>	79°C	10.3 barg
<i>Acétonitrile</i>	82°C	6.5 barg
<i>2-méthoxyéthanol</i>	124°C	1.7 barg

Tableau 9. Quelques propriétés physiques des solvants utilisés.

Réalisée dans le 2-méthoxyéthanol, dans lequel les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{Ar})\text{Cl}]^+$ sont nettement plus solubles, la synthèse conduit ainsi à un maintien, voire une diminution, des rendements en comparaison de ceux observés dans l'éthanol (**Tableau 8**, entrées 2-3 et 4-5). Dans ces conditions, la pression mesurée est inférieure à celle atteinte lorsque la réaction est réalisée en présence d'éthanol, ce qui pourrait être à l'origine de la différence de réactivité observée. Par ailleurs, on notera que l'utilisation de l'acétonitrile conduit à une modification drastique de la réactivité du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}]^+$. Dans ses conditions, nous n'avons pas été en mesure de

détecter la formation du complexe **RuP₄-bpy** désiré (Tableau 8, entrée 6). En effet, on observe alors uniquement la formation du complexe tris-homoleptique [Ru(*bmdep-bpy*)₃]²⁺. Ce comportement est probablement à mettre en regard avec la nature fortement coordinante de l'acétonitrile. Dans un certain nombre de cas, la présence de précurseur arène-Ru non-réagi a pu être mise en évidence par CCM, après un premier cycle micro-onde de 20 min. Dans ce cas, un second cycle d'irradiation de 20 min a été appliqué afin de compléter la réaction. Il apparaît que l'allongement de la durée de la réaction est défavorable aux rendements en complexe **RuP₄-bpy** (Tableau 8, entrée 2-4, 3-5 et 8-9), principalement parce qu'il conduit à la formation d'une plus grande proportion en complexe partiellement hydrolysé.

En conclusion, l'évaluation de différents précurseurs organométalliques pour la préparation du complexe modèle **RuP₄-bpy** a permis de mettre en évidence l'importance d'une activation du précurseur arène-Ru utilisé *via* la substitution d'un ligand chlorure par un ligand triflate. En parallèle, les conditions expérimentales mises en œuvre au cours de la synthèse par activation micro-onde se sont révélées centrales à l'obtention du complexe désiré et à la limitation de son hydrolyse partielle. Ainsi, un temps d'irradiation micro-onde de 20 minutes dans l'éthanol semble offrir le meilleur compromis.

3. Voie de synthèse organométallique : introduction de groupements fonctionnels pour le couplage avec un motif catalytique

Les informations recueillies sur la préparation du complexe modèle **RuP₄-bpy** par la voie de synthèse organométallique, nous ont permis d'envisager l'application de ce protocole à la synthèse de composés plus élaborés. Nous nous sommes notamment intéressés à l'introduction de ligands fonctionnalisés, basés sur un motif [1,10]phénanthroline (Figure 42).

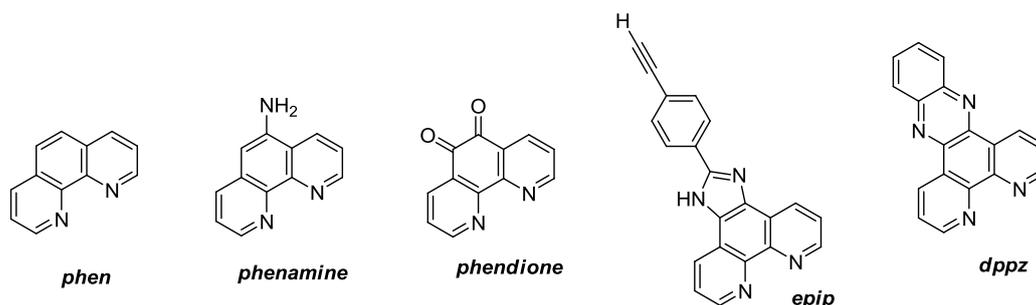


Figure 42. [1,10]phénanthroline et ligands dérivés retenus.

La plupart des fonctions choisies ont été sélectionnées pour permettre un couplage ultérieur avec un motif catalytique. Ainsi, la [1,10]phénanthroline-5-amine (*phenamine*) présente une amine aromatique pouvant être engagée dans un couplage peptidique, ou une réaction palladocatalysée. Similairement, le ligand 2-(4-éthynylphényl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phénanthroline (*epip*) possède un

groupement alcyne terminal, permettant d'envisager la réalisation d'une cyclo-addition de Huisgen (réaction de « chimie click »), ou encore une réaction palladocatalysée de type Sonogashira (cf. Chapitre II). La [1,10]phenanthroline-5,6-dione (*phendione*) est une quinone qui joue un rôle central dans la construction de nombreux ligands azotés étendus et constitue ainsi une cible privilégiée de nos synthèses (cf. chapitre II). Enfin, le ligand dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (*dppz*) ne possède pas de groupements fonctionnels de couplage, mais constitue un modèle simplifié de ligand pontant et pourrait être exploitée dans le cadre de la construction de photocathodes par une stratégie de co-greffage.

i. Introduction des ligands phen et phenamine :

De façon analogue à la voie de synthèse organométallique développée sur le complexe modèle **RuP₄-bpy**, nous avons dans un premier temps réalisé la synthèse des précurseurs arène-Ru portant les ligands *phen* et *phenamine*. Ainsi, l'ouverture des complexes dinucléaires [Ru(Ar)Cl₂]₂ (avec Ar, un groupement benzène ou *p*-cymène) par les ligands *phen* et *phenamine* a permis la préparation d'une nouvelle série de précurseurs arène-Ru, avec d'excellents rendements (**Figure 43**). Dans une seconde étape, la substitution du ligand chlorure par un ligand triflate a été réalisée dans le dichlorométhane, en présence d'un large excès d'acide triflique (100 équivalents).

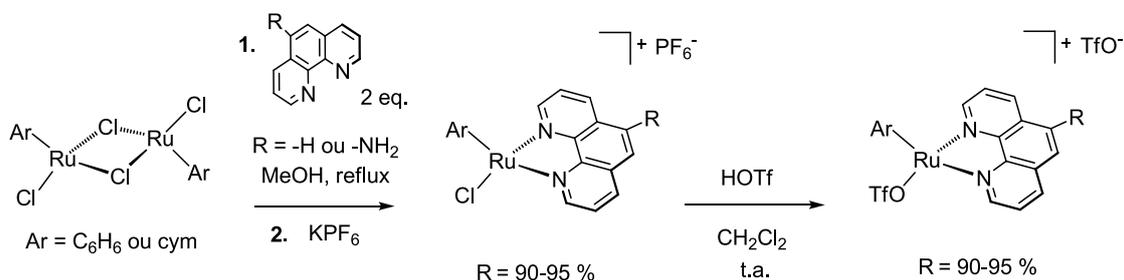


Figure 43. Synthèses des précurseurs arène-Ru basés sur les ligands *phen* et *phenamine*.

La réaction des précurseurs triflés avec deux équivalents de ligands *bmdep-bpy* dans l'éthanol conduit à la formation des complexes **RuP₄-phen** et **RuP₄-phenamine** (**Figure 44**). Après purification par chromatographie sur gel de silice (MeCN / KNO₃ aqueux (0.4 M), 80:20), les complexes désirés ont été obtenus avec des rendements de l'ordre de 50 à 55 % que l'on utilise un précurseur Ru-arène portant un benzène ou un *p*-cymène. Ces résultats se révèlent similaires à ceux obtenus lors de la synthèse du complexe modèle **RuP₄-bpy**, pour lequel des rendements de 58-60 % avaient été déterminés dans les mêmes conditions de préparation.

La voie de synthèse organométallique apparaît ainsi suffisamment robuste pour permettre l'introduction d'une nouvelle fonction de couplage dans la sphère de coordination du complexe de ruthénium. Les complexes **RuP₄-phen** et **RuP₄-phenamine** ont été isolés avec des rendements globaux sur trois étapes de 45 %.

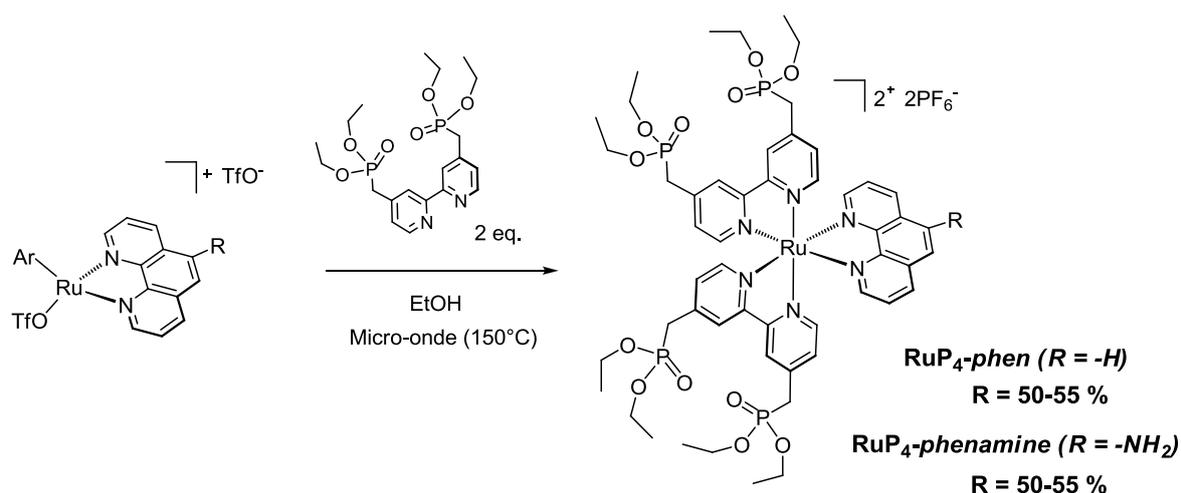


Figure 44. Synthèses des complexes **RuP₄-phen** et **RuP₄-phenamine**.

ii. Introduction du ligand epip :

Si la préparation des complexes **RuP₄-phen** et **RuP₄-phenamine** n'a nécessité aucune modification du protocole de synthèse établi sur le complexe modèle, l'introduction du ligand *epip* s'est révélée plus délicate. En effet, la réactivité des alcynes terminaux avec les complexes Ru-arène est bien documentée dans la littérature et conduit généralement à une hydratation de la triple liaison.¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ Il est donc rapidement apparu nécessaire de limiter toute réactivité au niveau de la fonction alcyne grâce à l'introduction d'un groupement protecteur. Dans ce cadre, nous avons retenu le groupement triméthylsilane (TMS) en raison de sa préparation relativement facile et des nombreuses méthodes de déprotection existant dans la littérature. Le ligand *TMS-epip* est préparé en deux étapes à partir de la [1,10]phénanthroline, avec un rendement global de 85 % (**Figure 45**). Dans un premier temps et comme décrit au cours du chapitre II, la [1,10]phénanthroline est oxydée en *phendione* avec d'excellents rendements. Le ligand *TMS-epip* est ensuite obtenu *via* la condensation d'un cycle imidazole par une réaction de Debus-Radziszewski entre le 4-((triméthylsilyl)éthynyl)benzaldehyde et la *phendione*.⁹⁴

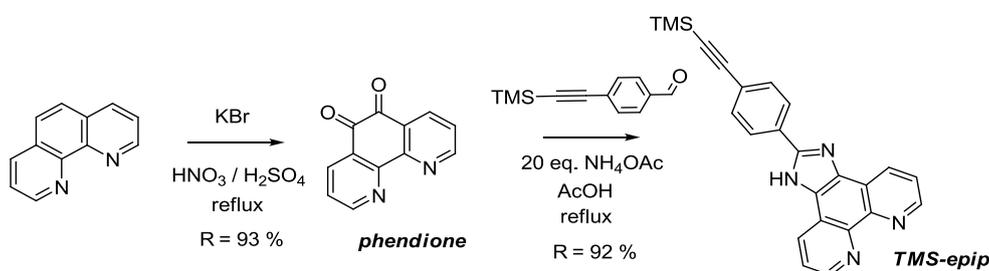


Figure 45. Synthèse du ligand *TMS-epip*.

L'ouverture du complexe dinucléaire de ruthénium $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ par le ligand *TMS-epip* conduit ensuite au complexe $[\text{Ru}(\text{TMS-epip})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}]^+$, isolé sous la forme de son sel d'hexafluorophosphate avec un très bon rendement (**Figure 46**).

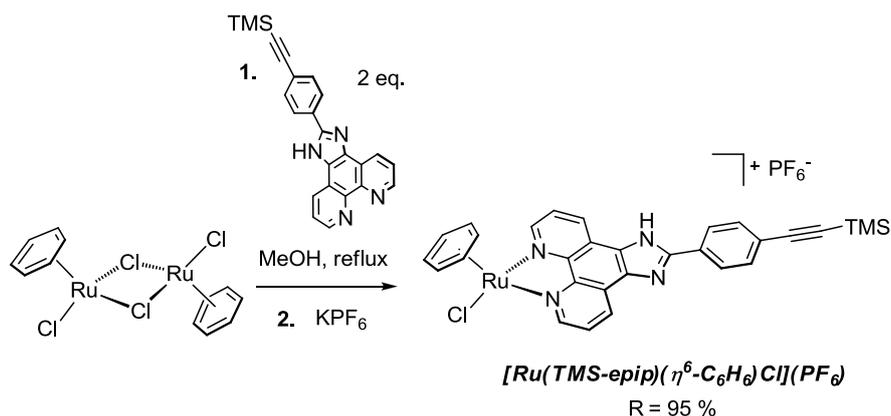


Figure 46. Synthèse du complexe [Ru(TMS-epip)(η^6 -C₆H₆)Cl](PF₆).

Cependant, la substitution du ligand chlorure par un ligand triflate n'a pas conduit au complexe attendu. En effet, en présence d'acide triflique dans le dichlorométhane, le complexe [Ru(TMS-epip)(bz)Cl]⁺ subit une déprotection de sa fonction alcyne, suivie de l'hydratation de la triple liaison. Une approche alternative reposant sur l'utilisation d'un sel d'argent (AgOTf) en milieu organique, a également été testée mais elle n'a pas permis d'accéder à l'espèce triflée attendue.

Le complexe **RuP₄-TMS-epip** a donc été préparé à partir du précurseur chloré, mis en réaction avec deux équivalents du ligand *bmdep-bpy* au reflux dans un mélange H₂O/EGME (synthèse antérieure à l'achat du réacteur micro-onde). Après purification, le complexe est isolé avec un rendement relativement faible de 21 %. Dans une dernière étape, la déprotection de la triple liaison est réalisée en milieu basique (K₂CO₃) conduisant à la formation du complexe **RuP₄-epip** désiré.

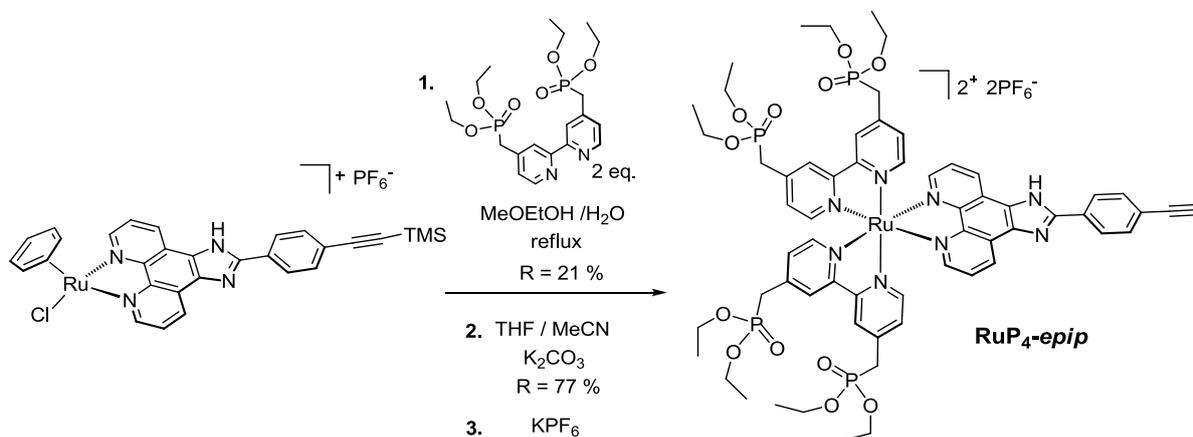


Figure 47. Synthèse du complexe RuP₄-epip.

De façon intéressante, on notera que selon le lot de KPF₆ utilisé pour l'échange d'anion en fin de purification du complexe **RuP₄-TMS-epip**, une déprotection spontanée de la triple liaison est parfois observée. Ce comportement pourrait être lié à l'existence d'un équilibre entre un anion PF₆⁻ et une molécule de PF₅. Même peu déplacé, cet équilibre est suffisant pour conduire à la libération de faible quantité de fluorure, capable de réagir avec le groupement silylé protégeant la triple liaison.

La synthèse du complexe **RuP₄-epip** a permis de mettre en évidence l'une des principales limitations de la voie de synthèse organométallique. En effet, l'introduction d'un ligand fonctionnalisé dès les premières étapes de synthèse soulève des difficultés liées à la réactivité des groupements fonctionnels introduits. Ici, le recours à une stratégie de protection / déprotection a cependant permis l'obtention du complexe **RuP₄-epip** avec un rendement global d'environ 13 % sur cinq étapes. Ce complexe constitue un élément-clef vers la construction de systèmes plus élaborés *via* la réaction de cyclo-addition de Huisgen (cf. chapitre II).

4. Voie de synthèse alternative : introduction d'un ligand *phendione* et de ses dérivés

*i. Introduction du ligand *phendione* :*

La préparation d'un complexe portant le ligand *phendione* est particulièrement intéressante en vue de la condensation d'une large variété de ligands pontants dans des conditions expérimentales plus ou moins douces (*via* sa condensation avec une diamine vicinale ou une réaction de formation des imidazoles, cf. chapitre II). Le complexe **RuP₄-phendione** constituerait donc un synthon remarquable dans la mesure où il permet la synthèse d'une grande diversité de nouveaux systèmes photocatalytiques aux propriétés modulables. En effet, la nature du ligand pontant l'unité photosensibilisatrice au motif catalytique influence de façon significative les constantes cinétiques des transferts électroniques au sein de l'édifice photocatalytique final.^{88,109,159,160} Cependant, les propriétés structurales et électroniques requises pour des transferts électroniques efficaces restent difficiles à rationaliser.⁸⁸

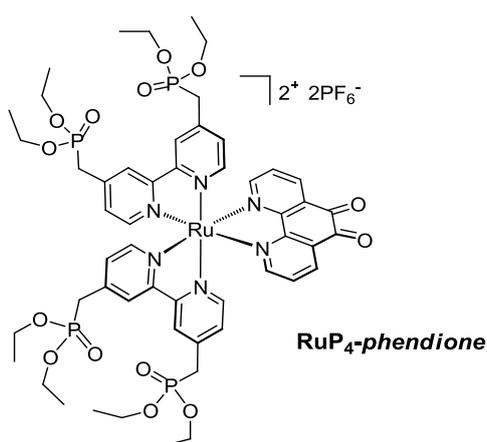


Figure 48. Complexe **RuP₄-phendione**.

La synthèse des précurseurs arène-Ru portant un ligand *phendione* a été réalisée avec de très bons rendements quel que soit l'arène retenu. Cependant, les différentes tentatives pour réaliser la substitution du ligand chlorure par un ligand triflate sont restées infructueuses. Comme

précédemment, nous avons donc été amenés à utiliser le précurseur chloré comme réactif. Différentes conditions thermiques et micro-ondes ont été évaluées, mais n'ont pas permis d'isoler le complexe **RuP₄-phendione** désiré. En effet, quelles que soient les conditions retenues, le complexe tris-homoleptique [Ru(*bmdep-bpy*)₃]²⁺ est préférentiellement observé.

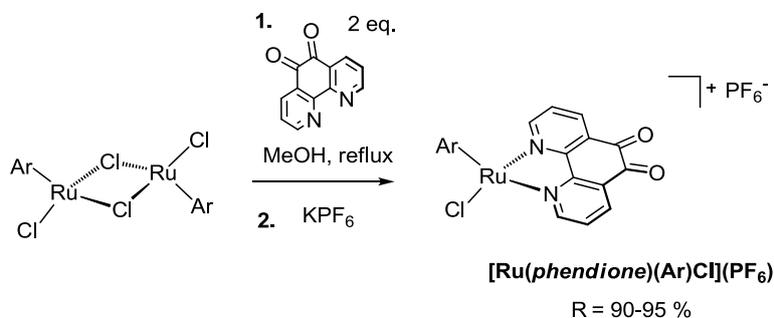


Figure 49. Synthèse des complexes [Ru(*phendione*)(Ar)Cl](PF₆) (avec Ar, un groupement benzène ou p-cymène).

Cette réactivité différente des autres ligands di-imine testés est très probablement liée aux propriétés de coordination relativement médiocres du ligand *phendione*. En effet, la fonction quinone appauvrit significativement le motif phénanthroline, réduisant notamment la densité électronique des groupements imine impliqués dans le processus de coordination à un centre métallique.

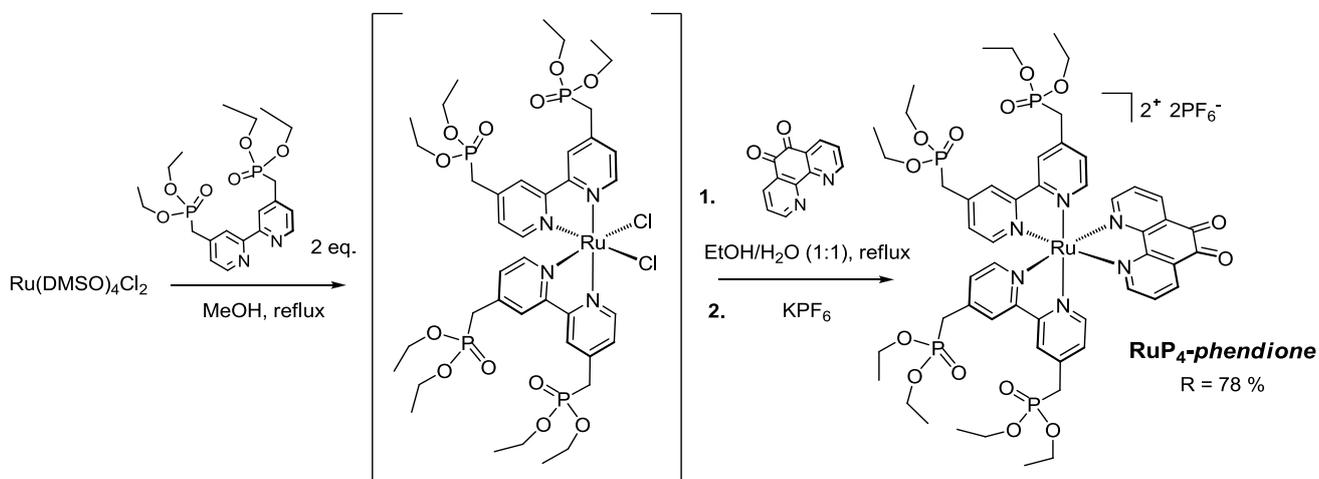


Figure 50. Synthèse du complexe **RuP₄-phendione** selon la procédure de S. Rau et coll.⁴⁷

La *phendione* est donc un ligand labile car plus faiblement coordonnant que les ligands di-imines traditionnels (*bpy* ou *phen*, par exemple). En comparaison, le ligand *bmdep-bpy* est relativement plus riche, conduisant ainsi à la formation du complexe [Ru(*bmdep-bpy*)₃]²⁺. Les travaux de T.J. Meyer et coll. ont d'ailleurs démontré que le complexe tris-homoleptique [Ru(*bmdep-bpy*)₃]²⁺ constituait le principal sous-produit généré lors de la mise en réaction des précurseurs arène-Ru avec le ligand *bmdep-bpy*.¹⁴⁸ La voie de synthèse organométallique employée jusqu'ici ne permet donc pas la préparation du complexe **RuP₄-phendione** désiré. Une ré-investigation des travaux originaux de B.

Gregg par le groupe de S. Rau au cours de ma troisième année de thèse a finalement permis la préparation de ce composé.⁴⁷ Reposant sur l'utilisation du complexe précurseur de ruthénium(II) $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ comme précurseur, la coordination de deux ligands *bmdep-bpy* au centre métallique a été réalisée dans le méthanol au reflux. Au cours de cette étape de synthèse, différents complexes de la forme $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{DMSO})_x\text{Cl}_{2-x}]$ sont susceptibles de se former, selon le nombre de ligands DMSO et chlorure substitués. En supposant une réactivité similaire de ces différents complexes, les auteurs ont alors mis en réaction le brut réactionnel avec un équivalent de ligand *phendione* dans un mélange EtOH/H₂O (1 :1) porté au reflux. Cette approche ne nécessitant aucune étape de purification a permis la préparation du complexe **RuP₄-phendione** avec de très bons rendements de 80 %. Cette synthèse a pu être reproduite au laboratoire avec un rendement global de 78 % sur deux étapes.

ii. Introduction du ligand dppz :

La préparation du complexe **RuP₄-dppz** est particulièrement intéressante, celui-ci intégrant un ligand azoté étendu. En effet, de nombreux ligands comportant un motif *dppz* ont été employés comme ligands pontant deux centres métalliques,⁸⁸ mais également en tant que potentiel site d'accumulation de charge par le groupe de MacDonnell.^{108,161} Le ligand *dppz* est préparé en une étape à partir de la *phendione* avec un très bon rendement de 90 % (**Figure 51**), *via* une réaction de condensation avec la *o*-phénylènediamine sous activation micro-onde. La synthèse du précurseur $[\text{Ru}(\eta^6\text{-cym})(\text{dppz})\text{Cl}]^+$ a été réalisée avec un excellent rendement de 95 %. Cependant, ce composé s'est révélé insoluble dans la plupart des solvants hormis le DMSO, empêchant tout développement synthétique ultérieur.

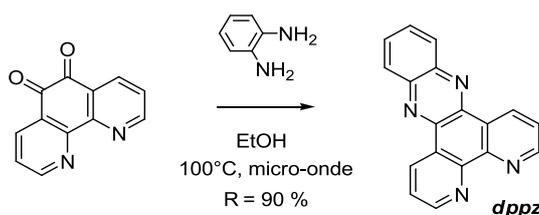


Figure 51. Synthèse du ligand *dppz*.

Dans ce cadre, nous avons donc entrepris la préparation du complexe **RuP₄-dppz** *via* la voie de synthèse récemment développée par le groupe de S. Rau.⁴⁷ La mise en œuvre de cette synthèse nous a ainsi permis d'évaluer la robustesse et la polyvalence de ce nouveau protocole. Dans une première étape, deux ligands *bmdep-bpy* sont introduits au niveau du centre métallique par réaction sur le complexe $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ dans le méthanol au reflux. Le brut réactionnel obtenu est immédiatement mis en réaction avec un équivalent de ligand *dppz* dans un mélange EtOH/H₂O (1 :1) et porté au reflux. Après purification par chromatographie sur colonne de silice (MeCN / KNO₃ aqueux (0.4 M), 80:20), le complexe **RuP₄-dppz** a été isolé avec un rendement de 55 %.

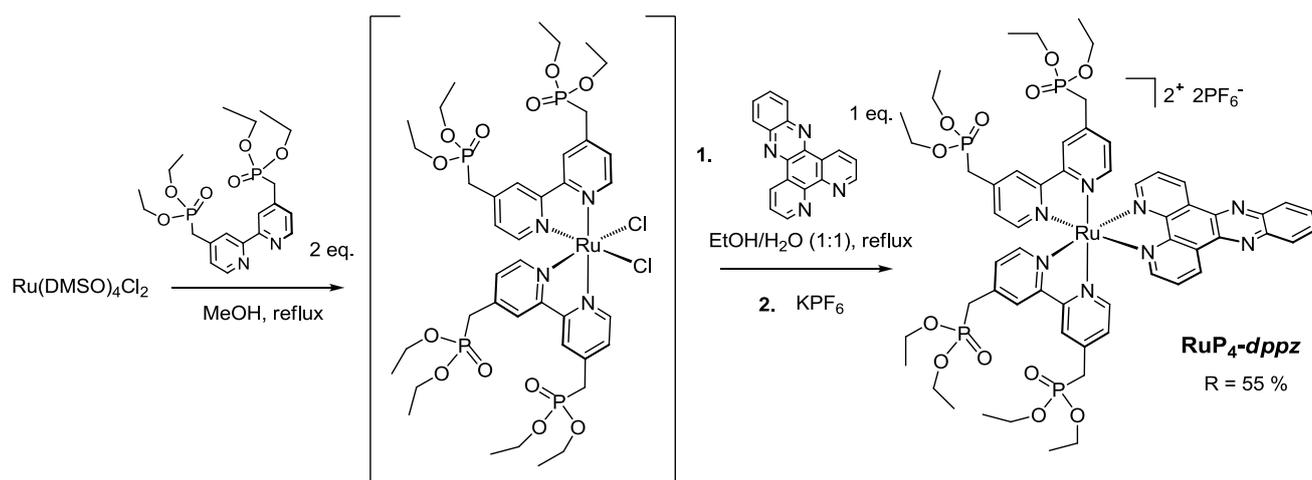


Figure 52. Synthèse du complexe **RuP₄-dppz**

La préparation de complexes de ruthénium fonctionnalisés et disposant de quatre esters de phosphonate constitue un défi synthétique, en raison notamment des faibles rendements généralement observés pour ces synthèses, des difficultés de purification liées à l'adsorption de ces composés sur bon nombre de supports généralement utilisés (Al_2O_3 , SiO_2) ou encore à cause de la solubilité particulière de ces espèces. Dans ce contexte, nous avons évalué l'ensemble des méthodologies de synthèse existant à ce jour dans la littérature pour la préparation de ce type de composé. Deux d'entre elles se sont révélées particulièrement intéressantes dans le cadre de nos travaux.

Malgré un manque d'orthogonalité liée à l'utilisation d'espèces organométalliques relativement réactives, un nombre important d'étapes de synthèse et des rendements limités par une dernière étape délicate, la voie de synthèse organométallique nous a ainsi permis de préparer les complexes **RuP₄-phen**, **RuP₄-phenamine** et **RuP₄-epip**. En parallèle, le protocole de synthèse publié par le groupe de S. Rau au cours de ma thèse offre une plus grande polyvalence et la possibilité d'introduire une large variété de ligands polypyridiniques fonctionnalisés, tels que les ligands *phendione* et *dppz*.

5. Synthèse d'un complexe hétérobimétallique Ru-Cu

La préparation de complexes de ruthénium, disposant de quatre esters de phosphonate et présentant des groupements fonctionnels disponibles pour des réactions de couplage, nous permet désormais d'envisager la construction d'un premier complexe hétérobimétallique. Au cours du chapitre II, nous avons décrit la synthèse et la caractérisation d'un nouveau complexe hétérobimétallique **Ru-Cu**, reposant sur une cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée au cuivre (*CuAAC – Copper-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition*) entre le complexe di-imine di-oxime de cuivre **Cu-N₃** (**Figure 53**) qui possède un groupement azoture et le complexe **Ru-epip** disposant d'un

alcyne terminal. Par un protocole de synthèse similaire à celui présenté au chapitre précédent, nous avons donc entrepris de réaliser le couplage des complexes **RuP₄-epip** et **Cu-N₃** (

Figure 53).

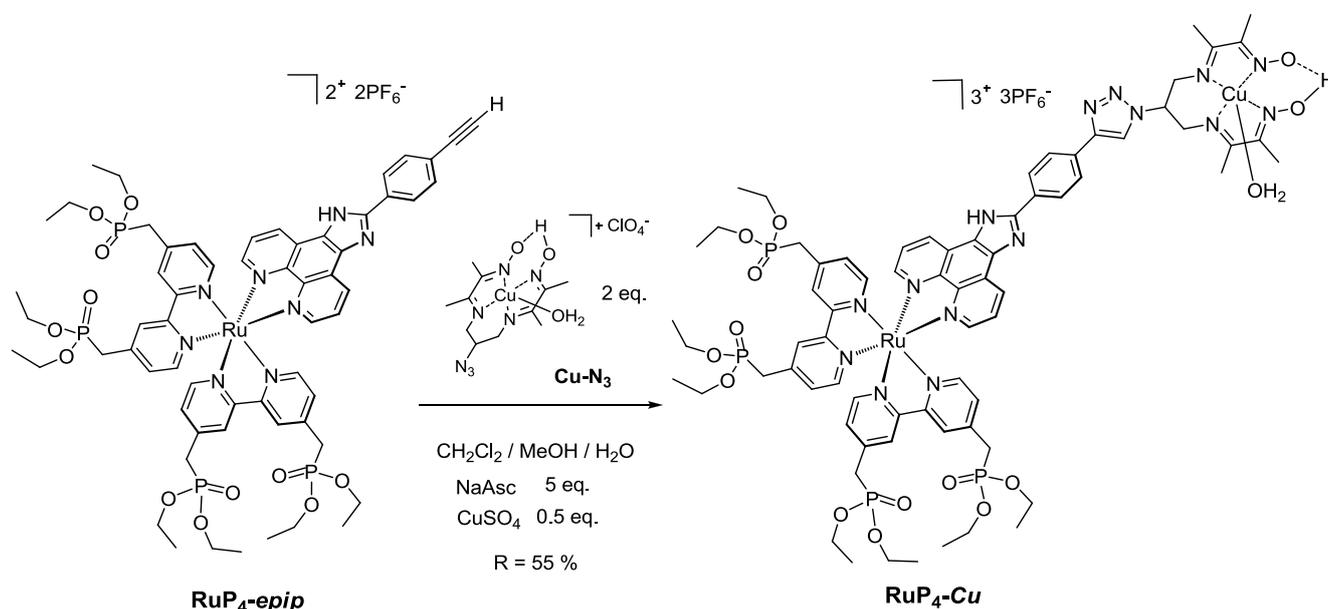


Figure 53. Synthèse du complexe **RuP₄-Cu**.

Ce couplage est réalisé dans un mélange homogène de dichlorométhane, méthanol et eau (3:3:1) porté à 50°C pendant 2 jours, en présence d'un sel de cuivre(II) et d'ascorbate de sodium. Les solvants sont ensuite évaporés et le solide brun orangé obtenu purifié par chromatographie sur gel de silice, permettant d'isoler le complexe **RuP₄-Cu** avec un rendement de 55 %. Cette dyade substituée par des groupements d'ancrage constitue un modèle d'étude intéressant qui pourrait notamment permettre d'étudier les cinétiques de transferts d'électrons entre semiconducteur, colorant et accepteur final d'électrons, modélisant ainsi un photocatalyseur de réduction des protons greffé à la surface d'un oxyde métallique conducteur. Des informations importantes sur les paramètres-clés régissant les interactions entre ces différents acteurs pourraient ainsi être obtenues. Par ailleurs, la transmétallation de l'ion cuivrique de **RuP₄-Cu** par un ion cobalt(II) pourrait permettre l'obtention d'un premier photocatalyseur de réduction des protons.

Ultimement, la réaction de couplage pourrait être réalisée entre le complexe **RuP₄-epip** chimisorbé à la surface d'un film semiconducteur et divers espèces électrochimiquement actives et disposant d'un azoture. Dès lors, les applications dépassent largement le cadre de la photosynthèse artificielle avec des développements possibles dans le cadre de la construction de capteurs photosensibles ou encore de puces à ADN.

II. Caractérisations des nouveaux complexes de ruthénium fonctionnalisés

1. Caractérisation par spectroscopie RMN :

Les spectres RMN ^1H des différents complexes de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ (avec $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, un ligand di-imine), ont été enregistrés dans l'acétonitrile deutéré et comparés à ceux obtenus pour leurs analogues dépourvus d'esters de phosphonate $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$. Les spectres des complexes $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ (**RuP₄-phen**) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$, caractéristiques de cette famille de composés, sont présentées en **Figure 54**.

L'existence d'une pseudo-symétrie de type C_2 pour ces deux complexes est à l'origine d'une division par deux du nombre de signaux attendus. Le recours à des expériences de RMN à deux dimensions (COSY) a permis l'attribution de chacun des signaux observés. Ainsi, pour le complexe **$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$** , on observe quatre signaux associés à des protons issus du ligand *phen* et huit signaux associés aux protons provenant d'un même ligand *bpy* (**Figure 54a**). Les signaux associés aux protons des ligands *bpy* sont répartis en quatre paires de signaux de même multiplicité, présentant des couplages très similaires et ne se différenciant que par leur déplacement chimique respectif. Les signaux au sein d'une même paire sont donc associés à deux protons se trouvant dans des environnements chimiques très proches, ce que nous avons attribué aux protons occupant la même position (3, 4, 5 ou 6) sur chacun des deux cycles formant la 2,2'-bipyridine. Le motif généralement observé pour les signaux associés aux ligands *bpy* des complexes de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ est conservé avec des déplacements chimiques caractéristiques de cette famille de composés ($\delta_{\text{H}3/3'} > \delta_{\text{H}4/4'} > \delta_{\text{H}6/6'} > \delta_{\text{H}5/5'}$) et liés à l'influence des cônes de blindage aromatiques. Pour le complexe **RuP₄-phen**, on observe l'apparition de nouveaux signaux caractéristiques de la présence des esters phosphoniques, à des déplacements chimiques inférieurs à 4.5 ppm (**Figure 54b**). L'attribution des différents signaux a été réalisée *via* la comparaison avec le complexe **$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$** et grâce à l'appui des expériences de RMN à deux dimensions. La dissymétrisation propre aux ligands 2,2'-bipyridine dans un environnement à pseudo-symétrie de type C_2 est maintenue, conduisant au dédoublement de chacun de ces massifs. Ainsi, les protons associés aux groupements di-éthyls de l'ester sont observés à 1.1 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) et à 3.9 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Les protons du groupement méthylène situé entre les fonctions d'ancrage et le reste du colorant, quant à eux, se présentent sous la forme de deux doublets autour de 3.4 ppm, caractéristiques d'un couplage avec l'atome de phosphore adjacent. Cette analyse des spectres RMN a été réalisée pour l'ensemble des complexes polypyridiniques de ruthénium synthétisés dans le cadre de ce travail (cf. partie expérimentale).

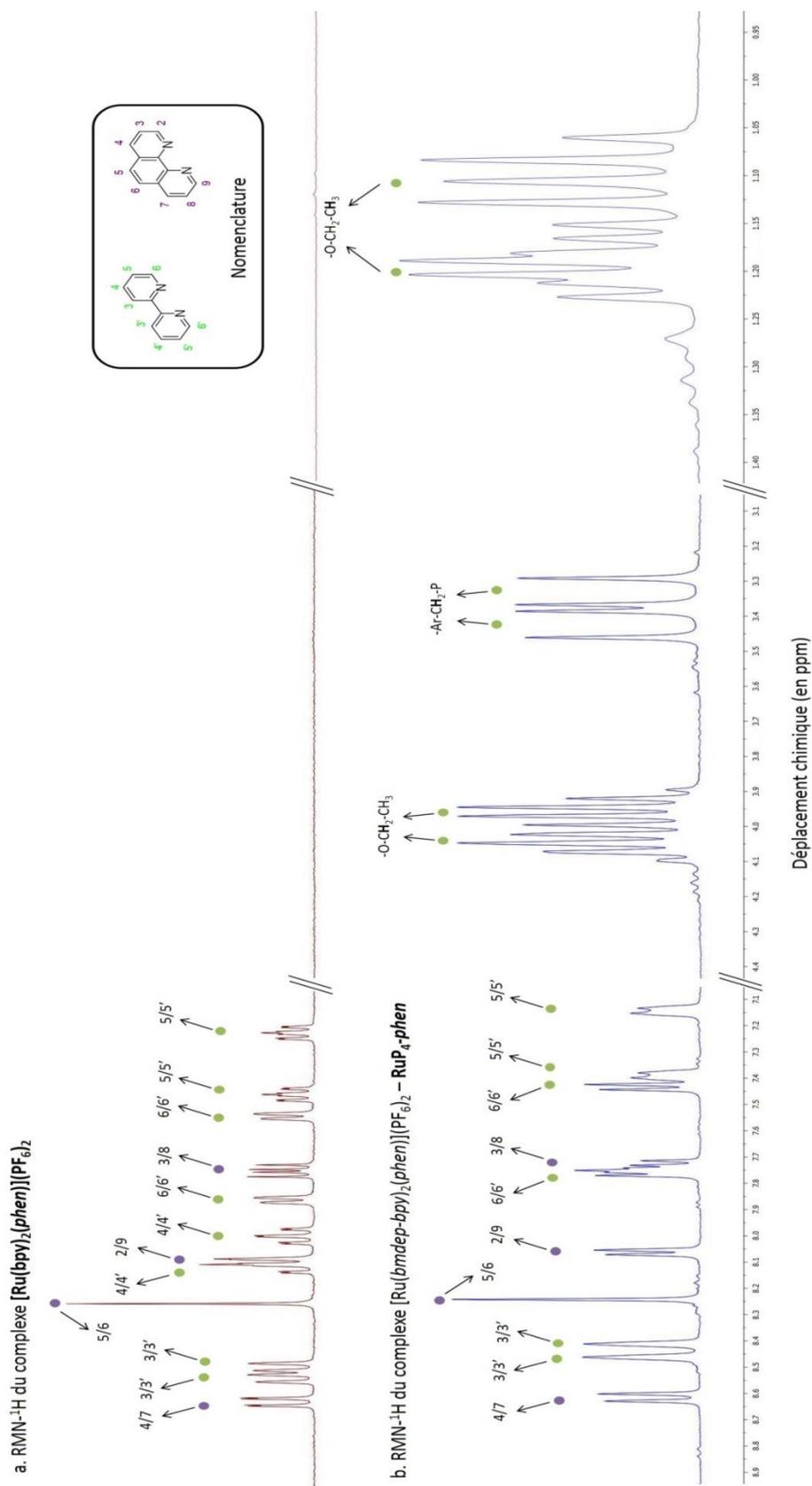


Figure 54. Spectres RMN ¹H des complexes $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ (RuP_4phen) (a) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ (b), enregistrés dans CD_3CN . Les pics marqués de cercles verts correspondent aux protons issus du ligand *bpy* (ou *dmdep-bpy*), tandis que les pics marqués de cercles mauves correspondent aux protons provenant du ligand *phen*.

2. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-visible de l'ensemble des complexes synthétisés ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile. Les propriétés spectroscopiques des complexes de type $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ (avec $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, un ligand di-imine) sont rassemblées au **Tableau 10** et comparées à celles des systèmes modèles $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$, dépourvus d'esters phosphoniques. Les spectres d'absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ (**RuP₄-phen**) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$, typiques du comportement de cette famille de composés, sont présentées en **Figure 55**. Les différentes transitions observées ont été attribuées par comparaison avec les données de la littérature.^{91,162} Pour tous les complexes, les spectres se caractérisent par une bande d'absorption intense observée entre 260 et 290 nm. Cette première bande correspond à une transition $\pi\text{-}\pi^*$ centrée sur les ligands bipyridiniques. Selon la nature du ligand $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ introduit dans la sphère de coordination, une seconde transition $\pi\text{-}\pi^*$ peut être observée à plus faible longueur d'onde ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$: *phen*) ou bien à plus grande longueur d'onde ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$: *phenamine*, *epip*, *dppz*). Des épaulements peu intenses sont également observés entre 320 et 340 nm et ont été attribués à des transitions d-d, centrées au métal.

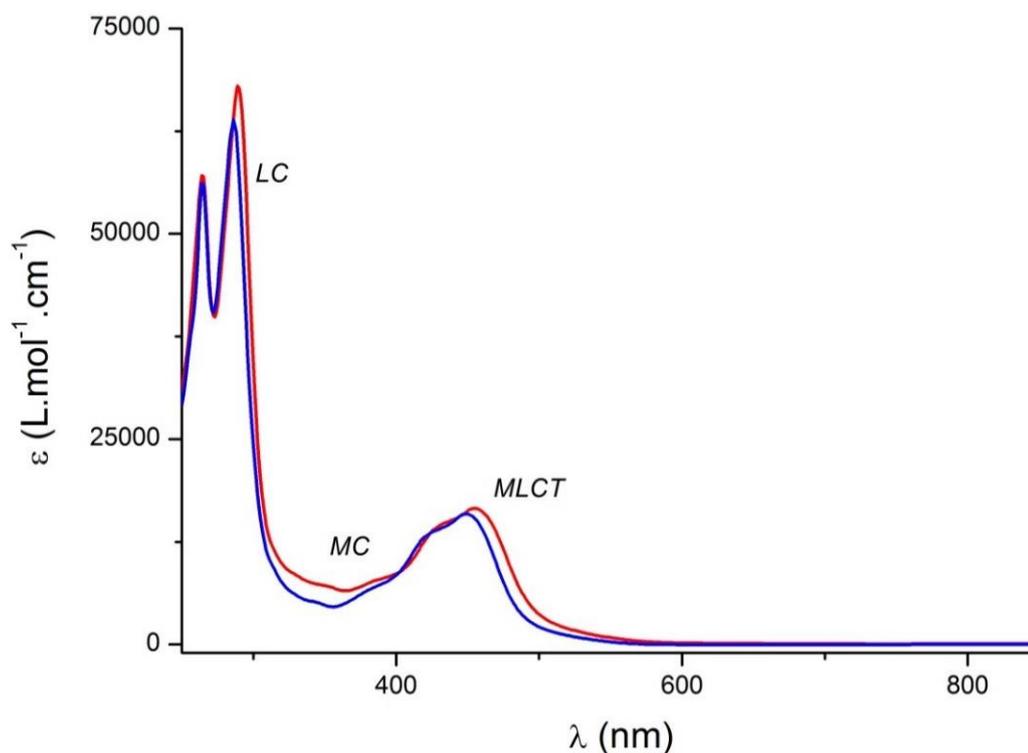


Figure 55. Spectres d'absorption UV-visible des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ (bleu) et $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ (rouge) en solution dans l'acétonitrile (5.0×10^{-5} M).

Dans le domaine du visible, une bande d'absorption, large et dédoublée, est observée autour de 430-460 nm. Ces transitions sont attribuées à des transferts de charge depuis le centre métallique

vers les ligands polypyridiniques (*MLCT – Metal to Ligand Charge Transfer*). Cette bande d'absorption très caractéristique de cette famille de composés est à l'origine de leurs propriétés de colorants. Dans des complexes tris-homoleptiques, le phénomène de dédoublement de la bande de transfert de charge trouve son explication dans l'abaissement de la symétrie octaédrique, permettant une levée de la dégénérescence des niveaux π^* .^{91,163} Ici, la présence de niveaux π^* associés aux différents types de ligands polypyridiniques participe également à ce processus de dédoublement de la bande d'absorption.

Composé	λ_{\max} (nm), [ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)]		
	Transition π - π^*	Transition $d\pi$ - π^*_1	Transition $d\pi$ - π^*_2
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	286 [85030]	451 [14500]	424 [12360]
[Ru(<i>bmdep-bpy</i>) ₂ (bpy)] ²⁺	289 [91810]	457 [14665]	430 [12430]
[Ru(bpy) ₂ (phen)] ²⁺	286 [63875] 264 [56150]	449 [15900]	422 [13335]
[Ru(<i>bmdep-bpy</i>) ₂ (phen)] ²⁺	289 [67990] 264 [57120]	455 [16180]	429 [14320]
[Ru(bpy) ₂ (phenamine)] ²⁺	285 [59635] 355 [10255]	458 [13540]	425 [10875]
[Ru(<i>bmdep-bpy</i>) ₂ (phenamine)] ²⁺	289 [60145] 353 [11155]	463 [14025]	436 [11745]
[Ru(bpy) ₂ (epip)] ²⁺	290 [106085] 327 [38912] (e)	461 [19250]	432 [15360]
[Ru(<i>bmdep-bpy</i>) ₂ (epip)] ²⁺	288 [131360] 326 [40390] (e)	458 [20025]	431 [16110]
[Ru(bpy) ₂ (dppz)] ²⁺	283 [85090] 358 [14325]	450 [14350]	425 [13380]
[Ru(<i>bmdep-bpy</i>) ₂ (dppz)] ²⁺	283 [97805] 358 [14500]	457 [14331]	430 [13245]
[Ru(bpy) ₂ (tpipd)] ²⁺	289 [103290] 326 [44600] (e)	459 [19490]	431 [15890]
[Ru(<i>bmdep-bpy</i>) ₂ (tpipd)] ²⁺	291 [138190] 331 [45860] (e)	463 [20120]	431 [15875]

Tableau 10. Propriétés spectroscopiques d'absorption des complexes de ruthénium synthétisés.

L'introduction des esters phosphoniques ne modifie pas de façon significative les propriétés spectroscopiques des complexes synthétisés. En effet, seul un léger déplacement bathochrome ($\Delta(\lambda) \approx 5 - 10 \text{ nm}$) des spectres d'absorption UV-visible a été mis en évidence pour les complexes portant des ligands *bmdep-bpy*. En parallèle, il semble intéressant de remarquer que le coefficient d'extinction molaire de la bande de transfert de charge des différents complexes est indifférent à la présence ou non des ligands *bmdep-bpy*, mais semble sous le contrôle du ligand di-imine N^N introduit.

3. Caractérisation électrochimique :

Les voltampérogrammes cycliques de l'ensemble des complexes synthétisés ont été enregistrés dans l'acétonitrile sous atmosphère inerte. Afin d'assurer une réponse électrochimique optimale, deux électrodes de travail différentes ont été retenues pour ces études : une électrode de platine dans le domaine anodique ($-0.5 \text{ V} < E < 1.0 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) et une électrode de carbone vitreux dans le domaine cathodique ($-2.5 \text{ V} < E < -0.5 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$). Les différents processus de réduction étant relativement proches les uns des autres, il s'est parfois avéré relativement délicat de déterminer avec certitude le potentiel exact auquel les processus électrochimiques avaient réellement lieu. Dans ce cadre, nous avons alors réalisé des expériences de voltampérométrie à onde carrée. Contrairement à la voltampérométrie cyclique, cette technique électrochimique repose sur une variation impulsionnelle du potentiel appliqué qui permet une diminution significative du courant capacitif et une détermination aisée du potentiel redox associé aux processus électrochimiques étudiés. Pour tous les complexes considérés, les valeurs des potentiels électrochimiques des différents couples obtenus par l'utilisation de la voltampérométrie cyclique sont en accord avec celles déterminées en voltampérométrie à onde carrée. Dans le cas des processus électrochimiques irréversibles, c'est d'ailleurs le potentiel déterminé *via* cette dernière méthode qui a été retenu.

i. Exemple du complexe **RuP₄-phen**

Les voltampérogrammes cycliques et à ondes carrées du complexe $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$ (**RuP₄-phen**), présentant un comportement typique de la série de composés, sont présentés en **Figure 56**. Dans le domaine cathodique, le complexe **RuP₄-phen** présente trois processus électrochimiques distincts à $-1.72 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ ($\Delta E = 61 \text{ mV}$), $-1.90 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ ($\Delta E = 79 \text{ mV}$) et $-2.16 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ ($\Delta E = 73 \text{ mV}$). Ces différents processus quasi-réversibles sont attribués aux réductions successives des trois ligands polypyridiniques coordonnés au centre métallique. L'attribution des différentes réductions observées à l'un ou l'autre des ligands apparaît relativement délicate. Dans le

domaine anodique, on observe une vague d'oxydation irréversible et peu intense à +0.66 V vs Fc^+/Fc et une vague d'oxydation, quasi-réversible, à +0.87 V vs Fc^+/Fc ($\Delta E = 68 \text{ mV}$). Nous n'avons pas été en mesure de déterminer l'origine du premier processus observé, tandis que le second processus a été attribué au couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$.

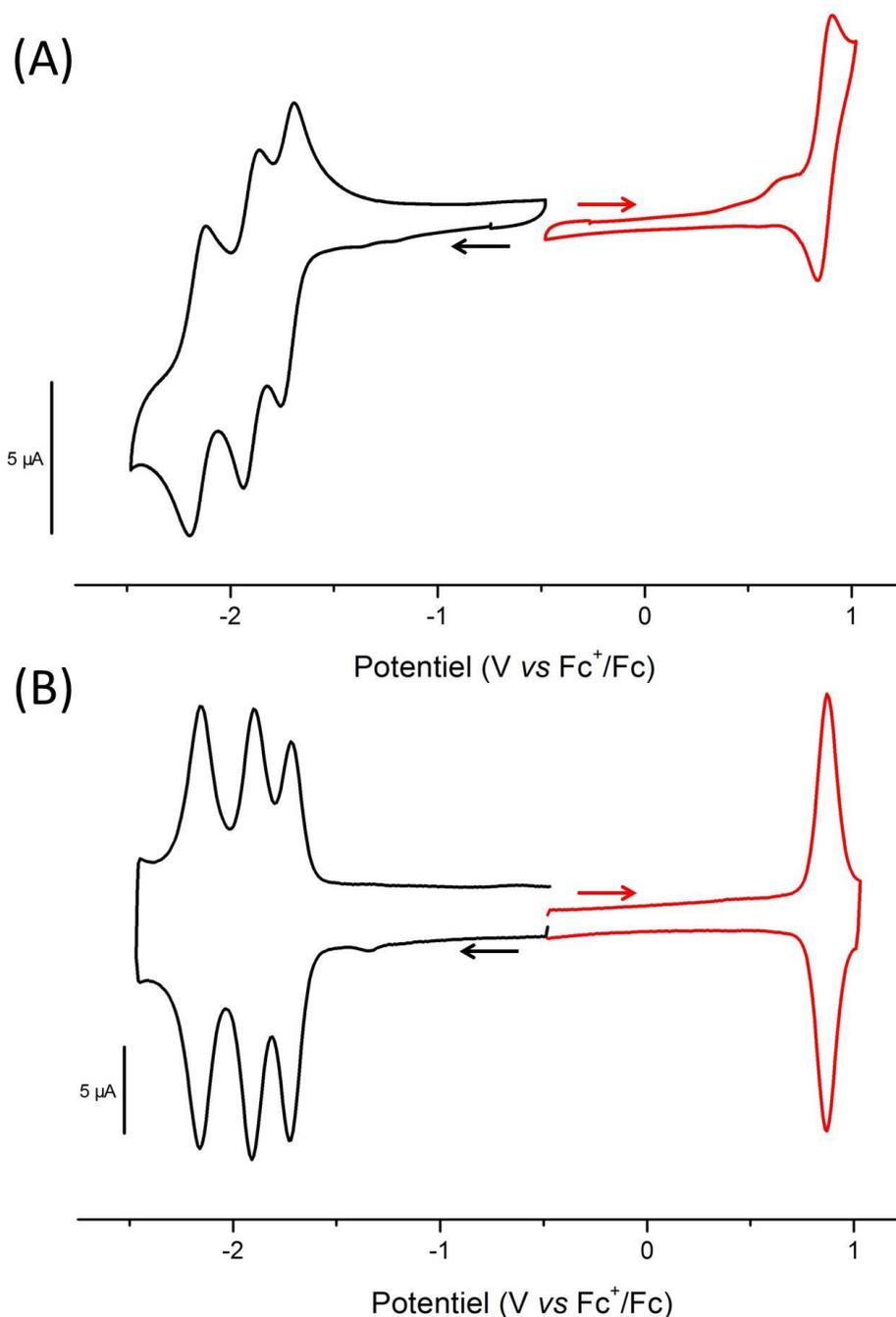


Figure 56. (A) Voltampérommes cycliques du complexe **RuP4-phen** en solution (1mM) dans l'acétonitrile (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux (noir), platine (rouge). (B) Voltampérommes à ondes carrées du complexe **RuP4-phen** en solution (1mM) dans l'acétonitrile (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Hauteur de pulse : 25 mV ; largeur de pulse : 50 ms ; valeur du pas : -10 mV. Electrode de travail : carbone vitreux (noir), platine (rouge).

ii. Caractérisations électrochimiques de la série de complexes :

Les propriétés électrochimiques de l'ensemble complexes de ruthénium fonctionnalisés de type $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ sont regroupées au **Tableau 11**, et comparées à celles des systèmes modèles $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{2+}$ dépourvus d'esters phosphoniques.

Composé	Potentiels (en V vs Fc^+/Fc)					
	$E_{c,IV}$	$E_{c,III}$	$E_{c,II}$	$E_{c,I}$	$E_{a,I}$	$E_{a,II}$
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	-2.17 (70 mV)	-1.92 (64 mV)	-1.73 (65 mV)	/	/	+0.89 (88 mV)
$[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{bpy})]^{2+}$	-2.15 (66 mV)	-1.89 (66 mV)	-1.70 (64 mV)	/	/	+0.87 (62 mV)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$	-2.19 (76 mV)	-1.93 (76 mV)	-1.74 (74 mV)	/	/	+0.88 ^a (68 mV)
$[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{phen})]^{2+}$	-2.16 (76 mV)	-1.90 (76 mV)	-1.72 (65 mV)	/	/	+0.87 ^a (67 mV)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phenamine})]^{2+}$	-2.20 (61 mV)	-1.95 (66 mV)	-1.75 (61 mV)	/	+0.80 irr. ^b	+0.96 irr. ^b
$[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{phenamine})]^{2+}$	-2.20 (70 mV)	-1.93 (68 mV)	-1.73 (62 mV)	/	+0.68 irr. ^b	+0.95 ^a irr. ^b
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{epip})]^{2+}$	-2.35 (74 mV)	-1.98 (64 mV)	-1.77 (66 mV)	/	/	+0.88 ^a (62 mV)
$[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{epip})]^{2+}$	-2.36 irr. ^b	-1.95 (80 mV)	-1.74 (61 mV)	/	/	+0.85 ^a (87 mV)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$	-2.31 (87 mV)	-2.01 (65 mV)	-1.79 (67 mV)	-1.35 (69 mV)	/	+0.91 (85 mV)
$[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$	-2.33 irr. ^b	-1.92 (62 mV)	-1.72 (65 mV)	-1.35 (59 mV)	/	+0.89 (73 mV)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpipd})\text{Cu}]^{3+}$	-2.39 irr. ^b	-1.92 (74 mV)	-1.78 (82 mV)	-0.95 irr. ^b	+0.79 irr.	+0.87 (72 mV)
$[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{tpipd})\text{Cu}]^{3+}$	-2.38 irr. ^b	-1.96 (84 mV)	-1.73 irr. ^b	-0.95 irr. ^b	+0.79 irr. ^b	+0.86 irr. ^b

a- Présence d'un artefact non-attribué au pied de la vague associée.

b- La vague étant irréversible, le potentiel indiqué est celui provenant des études en voltampérométrie à onde carrée.

Tableau 11. Propriétés électrochimiques des complexes de ruthénium synthétisés.

Les caractéristiques électrochimiques de la plupart des complexes synthétisés sont similaires à celles décrites pour le complexe **RuP₄-phen**. Dans la majorité des cas, on observe ainsi un déplacement de 20 à 30 mV des différents potentiels associés aux processus de réduction centrés sur

les ligands ($E_{c,II}$, $E_{c,III}$ et $E_{c,IV}$) vers les valeurs de potentiels les plus positives, lors de l'introduction des esters de phosphonate. Cette meilleure réductibilité des ligands est surprenante au regard des propriétés de groupements électro-donneurs généralement attribuées aux groupements $-\text{CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$ dans la littérature.³⁶ En parallèle, on observe une légère diminution de 10 à 20 mV du potentiel d'oxydation du couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ ($E_{a,II}$), lors de l'introduction des esters de phosphonate, en accord cette fois-ci avec les propriétés de groupements électro-donneurs proposées.³⁶ Un nouveau processus électrochimique est également observé dans le domaine anodique, lorsque le ligand *phenamine* est introduit dans la sphère de coordination du ruthénium. Ce processus, observé à +0.68 V vs Fc^+/Fc ($E_{a,I}$) dans le cas du complexe **$\text{RuP}_4\text{-phenamine}$** , a été attribué à l'oxydation irréversible de l'amine aromatique. Cette première oxydation affecte de manière significative le couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ qui lui succède. En effet, celui-ci devient alors irréversible et se caractérise par un déplacement de 80 mV vers les potentiels les plus positifs. Dans le cas du complexe **$\text{RuP}_4\text{-dppz}$** , et de son analogue **$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$** , on observe une réduction réversible supplémentaire à -1.35 V vs Fc^+/Fc . Ce processus a été attribué à la réduction du motif pyrazine présent au sein du ligand dppz, ce qui explique l'insensibilité de son potentiel aux variations de substituants opérés sur les ligands *bpy*. Similairement, le processus de réduction supplémentaire observé à -0.95 V vs Fc^+/Fc dans le cas de **$\text{RuP}_4\text{-Cu}$** et de son analogue le complexe $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{tpipd})\text{Cu}]^{3+}$, est lié à la présence d'un nouveau motif électrochimiquement actif au sein du composé. Ainsi, cette nouvelle réduction irréversible est attribuée au couple $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$.

III. Préparation et évaluation des propriétés des premières photo-électrodes

La préparation de nouveaux photosensibilisateurs présentant des fonctions disponibles pour le greffage et leurs caractérisations spectroscopique et électrochimique, nous permet désormais d'envisager le greffage de ces composés sur un film transparent d'oxyde de nickel (cf. chapitre I). Dans un premier temps, l'hydrolyse des esters phosphoniques a été entreprise afin de permettre la chimisorption des composés synthétisés, *via* les acides phosphoniques ainsi libérés. Cependant, la solubilité limitée de ces composés nous a conduits à évaluer alternativement le greffage direct des esters de phosphonate. Les propriétés photo-électrochimiques des électrodes photosensibilisées obtenues ont alors été évaluées et discutées.

1. Préparation de photo-électrodes moléculaires via le greffage d'acides phosphoniques :

i. Hydrolyse des esters phosphoniques :

Plusieurs méthodes d'hydrolyse des esters phosphoniques ont été décrites dans la littérature à ce jour. Ainsi, de nombreux groupes emploient une catalyse acide en présence d'acides forts tels

que HCl ou H₂SO₄.^{142,164} Dans ce contexte, nous avons choisi de réaliser l'hydrolyse de nos complexes de type [Ru(*bmdep-bpy*)₂(N[^]N)]²⁺ *via* un reflux de 12 h dans une solution de HCl 18 % (**Figure 57**). La réaction peut être facilement suivie par spectroscopie RMN ¹H grâce à la disparition des deux massifs associés aux esters di-éthyliques à 1.1 ppm et à 3.9 ppm. Les tétra-acides correspondants sont alors obtenus avec des rendements quasi-quantitatifs. Si les complexes **RuP₄^{OH}-bpy** et **RuP₄^{OH}-phen** se révèlent relativement solubles dans les alcools, les complexes **RuP₄^{OH}-dppz**, **RuP₄^{OH}-phenamine** et **RuP₄^{OH}-epip** sont quant à eux pratiquement insolubles dans la plupart des solvants.

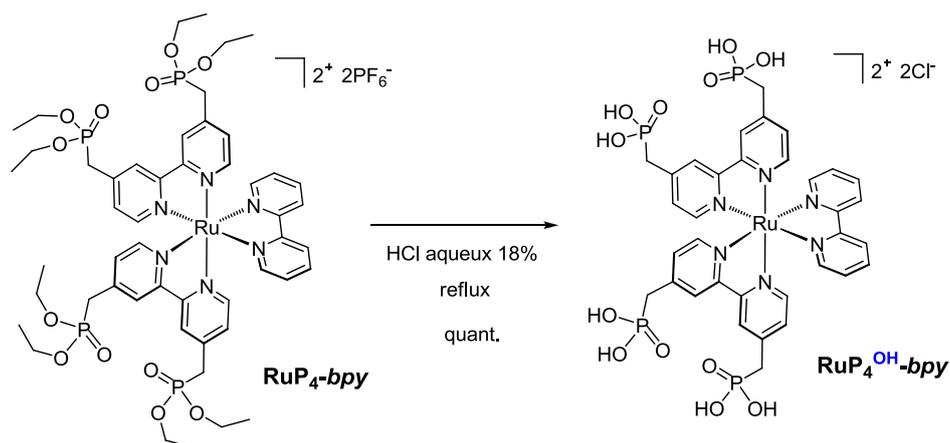


Figure 57. Hydrolyse du complexe modèle **RuP₄-bpy** en **RuP₄^{OH}-bpy**

Alternativement, d'autres groupes ont récemment utilisé les halogénures de triméthylsilane pour réaliser l'hydrolyse des esters de phosphonate *via* une réaction de McKenna.^{148,165,166} Cette approche offre en outre la possibilité de réaliser la réaction d'hydrolyse en conditions relativement plus douces que celles décrites précédemment et pourrait donc se révéler utile dans le cadre de l'introduction de groupes fonctionnels sensibles aux conditions acides utilisées jusqu'ici. Selon la nature de l'acide ou de l'halogénure de triméthylsilane utilisé, les contre-ions du complexe de ruthénium tétra-acide ne seront pas nécessairement les mêmes (Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻...) et pourraient ainsi influencer de manière significative la solubilité du composé final.

ii. Greffage des complexes **RuP₄^{OH}-bpy** et **RuP₄^{OH}-dppz** sur NiO :

Le greffage de deux des complexes hydrolysés (**RuP₄^{OH}-bpy** et **RuP₄^{OH}-dppz**) a ensuite été réalisé sur un film nanostructuré d'oxyde de nickel. À titre de comparaison le greffage du complexe **RuP₂^{OH}-bpy** a également été entrepris. Évaluées au cours d'une étude préliminaire menée au sein du laboratoire, les lames d'oxydes conducteurs proviennent de la société Dyenamo et ont montré des propriétés photo-électrochimiques intéressantes une fois sensibilisées par un colorant organique.⁴⁰ Elles se composent d'un verre transparent sur lequel est déposée une fine couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO – *Fluorine-doped Tin Oxide*) qui lui confère ses propriétés de conduction

électronique. Une seconde couche, d'épaisseur variable et composée de nanoparticules de NiO, est ensuite déposée conférant à ces lames les propriétés de semiconducteur de type *p* recherchées. Dans la suite de notre étude, une épaisseur moyenne de 1.75 μm de NiO (déterminée via les images en coupe transversale des films, obtenues par spectroscopie électronique à balayage) a été appliquée sur le verre conducteur.¹⁶⁷

Avant leur sensibilisation, ces lames commerciales subissent un traitement thermique à 450°C pendant 30 minutes qui permet notamment de nanostructurer le matériau et de le rendre conducteur. Par ailleurs, ce recuit active la surface de l'oxyde métallique en vue de la sensibilisation par un photosensibilisateur, en générant des fonctions polaires et réactives, généralement des groupements hydroxyles, à la surface du semiconducteur. Il permet également d'éliminer la plupart des impuretés organiques qui pourraient être présentes à la surface du semiconducteur. Les lames obtenues sont alors lentement refroidies et leur spectre d'absorption UV-visible enregistré. Les lames sont ensuite rapidement plongées dans une solution méthanolique (1×10^{-4} M) du complexe de ruthénium et placées sous agitation orbitale, à l'abri de la lumière, pendant 24 h.¹⁷ Après des rinçages abondants au méthanol et à l'acétone, les lames sont finalement séchées sous flux d'argon et leur spectre d'absorption UV-visible de nouveau enregistré. Les spectres d'absorption d'une lame de NiO avant et après la chimisorption du complexes $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ à sa surface sont présentés en **Figure 58**. À titre de comparaison, le spectre du complexe $\text{RuP}_4\text{-bpy}$ en solution dans l'acétonitrile est également indiqué (**Figure 58**, pointillé vert).

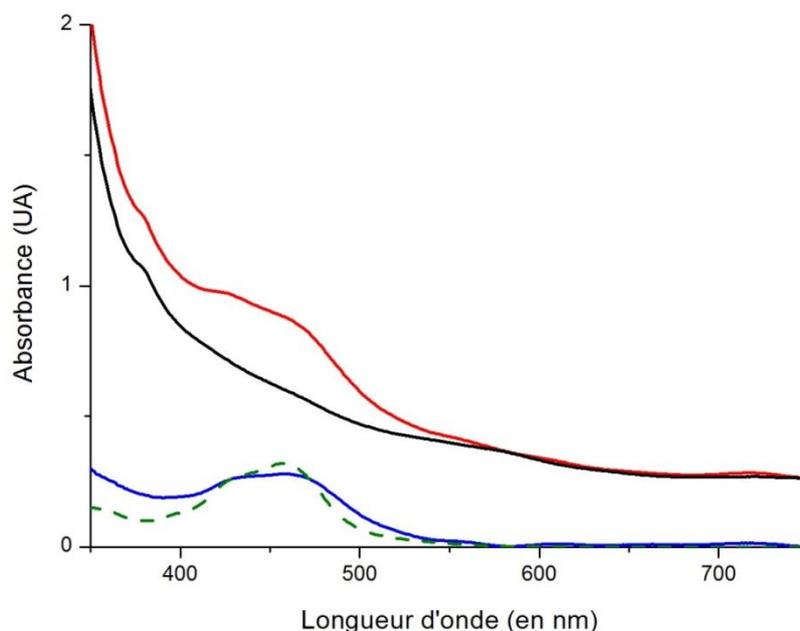


Figure 58. Spectres d'absorption UV-visible d'une lame de NiO non-sensibilisée (noir) et d'une lame de NiO sensibilisée par $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ (rouge). Le spectre différentiel de ces deux courbes est représenté en bleu. Spectre d'absorption UV-visible d'une solution (5.0×10^{-5} M) $\text{RuP}_4\text{-bpy}$ dans l'acétonitrile (pointillé vert).

La soustraction de la contribution liée à la lame de NiO avant greffage permet de mettre en évidence le spectre d'absorption du complexe $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ greffé à la surface du semiconducteur. La densité de surface en complexe de ruthénium greffé peut alors être estimée par l'équation suivante :

$$\gamma = \frac{A_{max}}{1000 \times \epsilon_{max}} \quad \text{Equation III.1}$$

avec γ la densité de greffage en complexe à la surface du semiconducteur, A_{max} la valeur maximale d'absorbance mesurée et ϵ_{max} le coefficient d'extinction molaire associé à la longueur d'onde à laquelle l'absorbance est maximale.

La densité de greffage déterminée pour les lames de NiO sensibilisées par le complexe $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ ($\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy}$) est de l'ordre $2.0 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$, ce qui se révèle légèrement supérieur à celle observée pour les lames sensibilisées par le complexe $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-dppz}$ ($\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-dppz}$) qui est seulement de $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$. En accord avec nos études préliminaires, la densité de greffage associée aux lames de NiO sensibilisées par le complexe $\text{RuP}_2^{\text{OH}}\text{-bpy}$ ($\text{NiO}|\text{RuP}_2\text{-bpy}$) est nettement inférieure avec seulement $8.2 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$. Ces densités de greffage sont similaires à celles déterminées au cours de précédentes études sur la sensibilisation de surfaces nanostructurées d'oxydes métalliques conducteurs (NiO ou ITO) par un colorant organique de type « push-pull » ou par le complexe $\text{RuP}_2^{\text{OH}}\text{-bpy}$.^{17,40}

iii. Propriétés photo-électrochimiques des photo-électrodes en milieu aqueux:

Les propriétés photo-électrochimiques des films sensibilisés $\text{NiO}|\text{RuP}_2\text{-bpy}$, $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy}$ et $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-dppz}$ ont ensuite été évaluées en milieu aqueux. Les lames sensibilisées ont ainsi été utilisées comme électrodes de travail dans des dispositifs à trois électrodes. Deux électrolytes aqueux ont alors été évalués, le tampon acétate (0.1 M, pH = 4.5) et le tampon phosphate (0.1 M, pH = 7.0). Les courants générés par ces différents dispositifs ont été enregistrés sous irradiation alternée (lumière filtrée d'une lampe à Xe entre 400 et 800 nm, 60 mW.cm^{-2}) en présence d'un accepteur d'électrons sacrificiel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (20 mM) et pour un potentiel appliqué de 0 V vs Ag/AgCl (**Figure 59**). Les photocourants observés ont été attribués à une succession d'évènements permettant l'établissement de transferts électroniques photo-induits depuis le semiconducteur de type *p* vers l'accepteur sacrificiel en solution. En l'absence de lumière, le potentiel appliqué est insuffisant pour permettre la réduction directe de l'accepteur sacrificiel d'électrons à l'électrode. Sous irradiation, un électron du photosensibilisateur (noté PS) est promu dans un état excité (noté PS*), affectant de manière significative les propriétés du système. En effet, cet état excité du photosensibilisateur (PS*) se révèle être à la fois un meilleur réducteur et un meilleur oxydant que ne

l'est le photosensibilisateur dans son état fondamental (PS). On observe alors l'injection très rapide d'un électron depuis la bande de valence du semiconducteur vers PS*, permettant ainsi la formation de la forme réduite du photosensibilisateur (notée PS⁻). Le photopotential ainsi généré permet alors de réaliser la réduction de l'accepteur sacrificiel d'électron, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Les lacunes électroniques générées au niveau du semiconducteur sont rapidement comblées grâce aux électrons fournis par le potentiostat et permettent ainsi la génération du photocourant. Ce sont ainsi les différents couples redox du photosensibilisateur greffé à la surface de l'oxyde de nickel qui servent de médiateurs entre les deux partenaires.

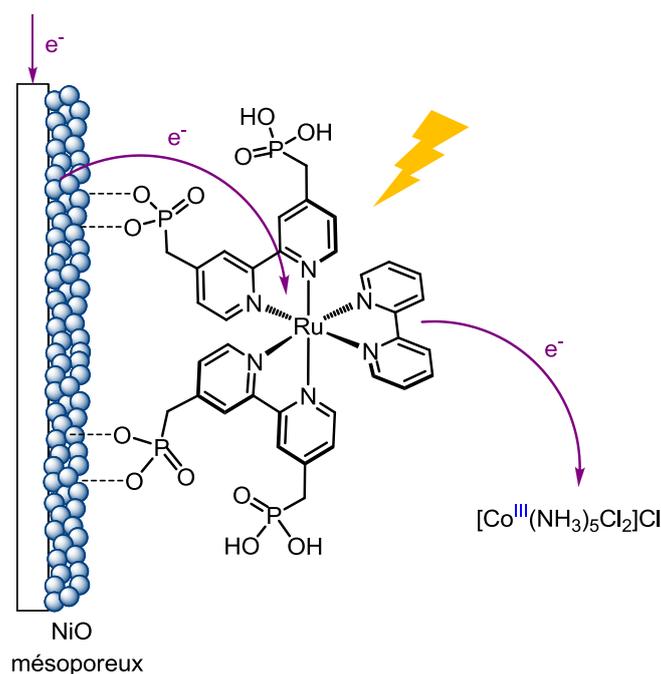


Figure 59. Structure de $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy}$, photocathode à base de NiO sensibilisé par le complexe $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$.

Selon que l'on veuille évaluer la performance du dispositif photo-électrochimique à l'échelle macroscopique ou à l'échelle du colorant, deux grandeurs différentes peuvent être analysées. Dans le premier cas, une valeur élevée de courant surfacique sera privilégiée, tandis que dans le second cas, c'est la valeur du courant molaire qui sera principalement considérée.

Les photocourants surfaciques obtenus en tampon acétate sont présentés en **Figure 60**. On observe des différences importantes au niveau des densités de courant maximales atteintes, selon la nature du colorant sensibilisant le film conducteur. Ainsi, $\text{NiO}|\text{RuP}_2\text{-bpy}$ atteint des densités de courant surfacique de l'ordre de $-50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces densités de courants sont nettement inférieures à celles mesurées en présence de colorant présentant quatre acides phosphoniques. En effet, $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy}$ génère des densités de courants de l'ordre de $-90 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-dppz}$ atteignant même jusqu'à $-170 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

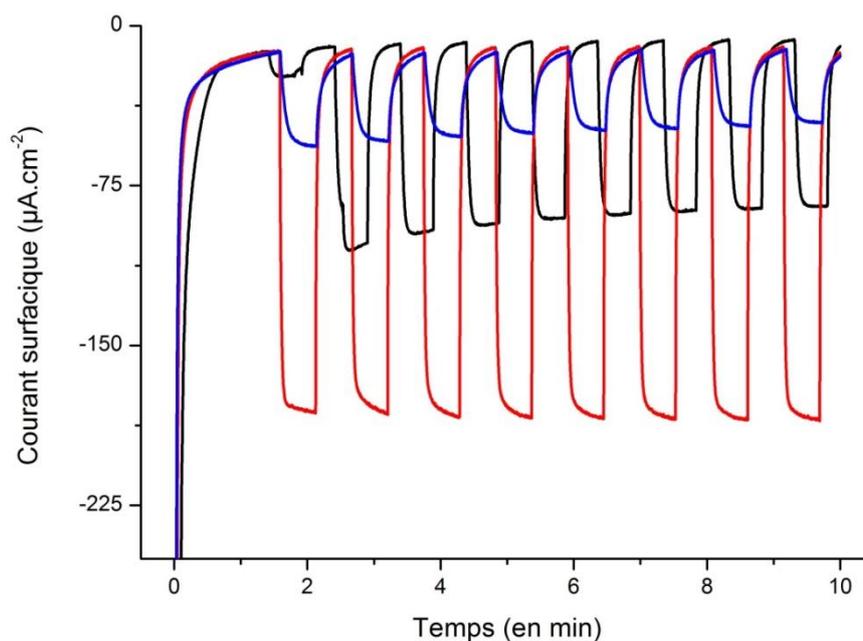


Figure 60. Photocourants surfaciques mesurés en tampon acétate (0.1 M, pH = 4.5) : **NiO|RuP₂-bpy** (bleu), **NiO|RuP₄-bpy** (noir) et **NiO|RuP₄-dppz** (rouge), en présence de **[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂** (20 mM).

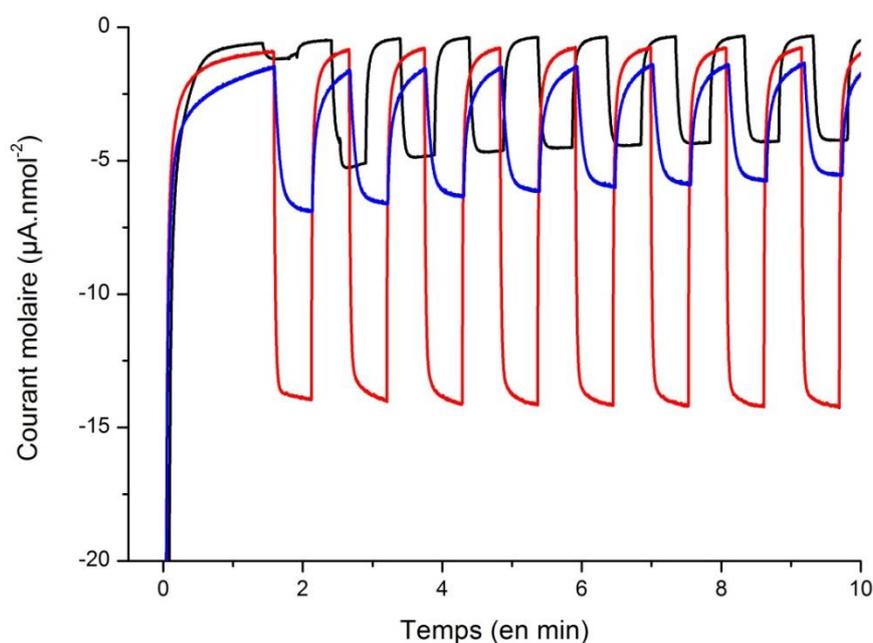


Figure 61. Photocourants molaires mesurés en tampon acétate (0.1 M, pH = 4.5) : **NiO|RuP₂-bpy** (bleu), **NiO|RuP₄-bpy** (noir) et **NiO|RuP₄-dppz** (rouge), en présence de **[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂** (20 mM).

La normalisation de ces courants surfaciques par les densités en espèces greffées permet d'accéder aux densités de courant molaires (**Figure 61**) et fournit ainsi des informations précieuses sur les performances de chacun des colorants dans cette configuration. En effet, les densités de courant molaires mesurées pour **NiO|RuP₂-bpy** et **NiO|RuP₄-bpy** ($-5.8 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$ et $-4.5 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$, respectivement) se révèlent très similaires, ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où l'introduction des acides phosphoniques semble peu affecter les propriétés électroniques des

colorants (*vide supra*). Au contraire, la densité de courant molaire atteinte par **NiO|RuP₄-dppz** est d'environ $-14.0 \mu\text{A.nmol}^{-1}$, ce qui est près de trois fois supérieur aux autres matériaux de photo-électrodes. Ce comportement est probablement associé à une plus longue durée de vie de l'état réduit du complexe **RuP₄-dppz** sur la surface du film de NiO, grâce à la délocalisation de l'électron injecté au niveau du motif phénazine. Afin de confirmer cette hypothèse, des mesures de spectroscopie d'absorption transitoire sont actuellement en cours au sein du groupe de B. Dietzek, à l'institut de Chimie-Physique de l'université de Iéna (Allemagne). Ces études permettront notamment d'accéder aux cinétiques d'injection d'électrons et de recombinaison de charge à la surface du film conducteur, selon le colorant utilisé. Par ailleurs, les données photophysiques pourront également nous apporter la confirmation de la séquence d'évènements ayant lieu suite à l'absorption d'un photon par le PS.

Enregistrés en tampon phosphate, les densités de courant surfaciques (**Figure 62**) associées à **NiO|RuP₂-bpy** ($-70 \mu\text{A.cm}^{-2}$) sont inférieures à celles déterminées pour **NiO|RuP₄-bpy** ($-154 \mu\text{A.cm}^{-2}$) et **NiO|RuP₄-dppz** (environ $-169 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les densités de courant molaires (**Figure 63**) suivent la tendance observée en tampon acétate. Ainsi, les densités de courant molaires avec **NiO|RuP₂-bpy** ($-8.5 \mu\text{A.nmol}^{-1}$) sont très similaires à celles observées avec **NiO|RuP₄-bpy** ($-7.1 \mu\text{A.nmol}^{-1}$), **NiO|RuP₄-dppz**, atteignant lui, $-13.0 \mu\text{A.nmol}^{-1}$.

Par ailleurs, la stabilité des espèces greffées à la surface des films de semiconducteur est un paramètre déterminant des performances des édifices obtenus (**Tableau 12**). Ainsi, il est intéressant de remarquer que la stabilité des photocourants mesurés dans le cas de **NiO|RuP₂-bpy** et **NiO|RuP₄-bpy** se révèle relativement indépendante du tampon dans lequel les mesures sont effectuées. En effet, en tampon acétate comme en tampon phosphate, on observe un maintien de plus de 80 % de la densité de courant mesurée, après 10 minutes d'irradiation.

Photo-électrode	Acétate (0.1 M, pH = 4.5)	Phosphate (0.1 M, pH = 7.0)
NiO RuP ₂ -bpy	81 %	90 %
NiO RuP ₄ -bpy	83 %	85 %
NiO RuP ₄ -dppz	100 %	80 %

Tableau 12. Stabilité des photocourants mesurés après 10 min sous irradiation alternée. Les valeurs présentées indiquent la proportion du photocourant initial maintenu après 10 min.

Au contraire, **NiO|RuP₄-dppz** présente un comportement différent selon le type de tampon utilisé. En tampon acétate, **NiO|RuP₄-dppz** jouit d'une excellente stabilité, la totalité de la densité de courant surfacique étant maintenue après 10 min d'irradiation. Cependant, l'évaluation de ses

propriétés photo-électrochimiques en tampon phosphate révèle une diminution de l'ordre de 20 % de la densité de courant surfacique sur la même période de temps. Ce comportement a précédemment été décrit dans le cas de films de NiO sensibilisés par des colorants organiques.⁴⁰ Ce phénomène, très probablement lié à la libération d'une partie du colorant greffé en solution, pourrait trouver son origine dans la capacité des ions phosphates à interagir de façon plus forte que ne le font les ions acétate avec la surface de l'oxyde métallique.

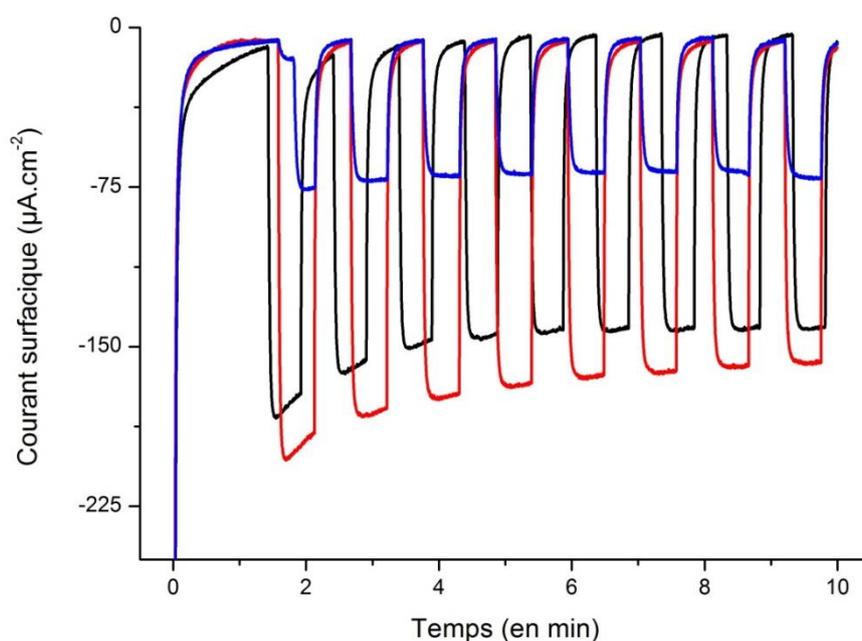


Figure 62. Photocourants surfaciques mesurés en tampon phosphate (0.1 M, pH = 7.0) : NiO | RuP₂-bpy (bleu), NiO | RuP₄-bpy (noir) et NiO | RuP₄-dppz (rouge), en présence de [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ (20 mM).

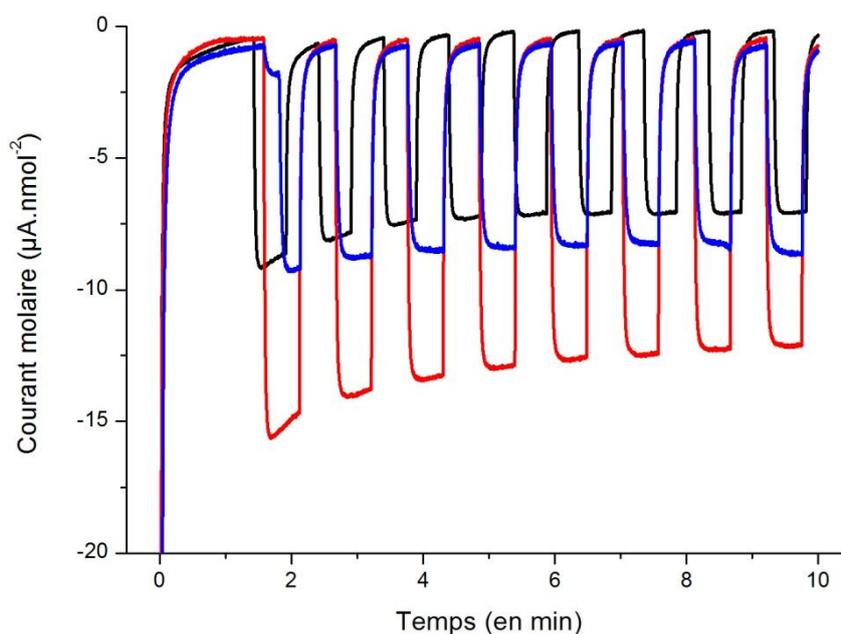


Figure 63. Photocourants molaires mesurés en tampon phosphate (0.1 M, pH = 7.0) : NiO | RuP₂-bpy (bleu), NiO | RuP₄-bpy (noir) et NiO | RuP₄-dppz (rouge), en présence de [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ (20 mM).

Ces premiers résultats enregistrés pour des photo-électrodes de type *p* sensibilisées par des colorants à base de ruthénium sont très encourageants. En particulier, **NiO|RuP₄-dppz** génère des densités de courant élevées avec une très bonne stabilité au cours du temps. Ces études ont également permis de démontrer l'intérêt de l'introduction des quatre acides phosphoniques en tant que fonctions d'ancrage. En effet, les complexes **RuP₄-bpy** et **RuP₄-dppz** se révèlent généralement greffés en plus grande quantité et de façon plus robuste au film semiconducteur. Cependant, la faible solubilité dans les alcools des complexes présentant les quatre acides phosphoniques rend parfois délicat leur greffage à la surface du NiO. Dans ce cadre, nous nous sommes donc intéressés au greffage direct des complexes de ruthénium sous leur forme non-hydrolysée.

2. Préparation de photo-électrodes moléculaires via le greffage direct des esters de phosphonate :

i. Développement d'une procédure de greffage :

Le greffage direct des esters de phosphonates est particulièrement intéressant, puisqu'il permet de pallier les problèmes de solubilité qui empêchent d'envisager le greffage de certains de nos composés sur les films de NiO. Cependant, les esters de phosphonate sont bien moins réactifs que les acides vis-à-vis des groupements hydroxyles présents à la surface du semiconducteur. Il est donc nécessaire d'adapter les conditions de greffage développées dans les cas des acides phosphoniques.

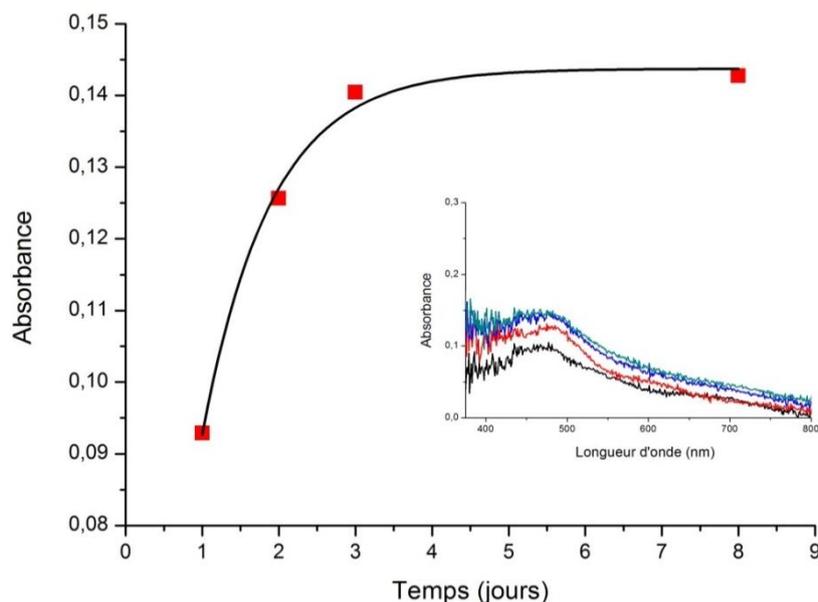


Figure 64. Évolution de l'absorbance mesurée à 480 nm au cours d'une expérience de greffage du complexe **RuP₄-phenamine** sur une surface de NiO dans l'acétonitrile. *Insert.* Spectres d'absorption UV-visible d'une lame de NiO après 1 jour (noir), 2 jour (rouge), trois jours (bleu) ou huit jours (vert) de trempage.

Si le traitement thermique reçu par les films de NiO reste le même que celui utilisé précédemment (450°C pendant 30 min), nous avons cependant choisi d'allonger la durée du trempage de la lame de NiO dans une solution (1.0×10^{-4} M) du colorant dans l'acétonitrile (**RuP₄-bpy**, **RuP₄-phen**, **RuP₄-epip** et **RuP₄-phenamine**). L'ensemble est ensuite placé à 50°C pendant 8 jours, à l'abri de la lumière. La densité de composés chimisorbés à la surface du semiconducteur au cours du temps est évaluée *via* spectroscopie UV-vis. Les spectres d'absorption d'une lame de NiO au fur et à mesure d'une expérience de greffage du complexes **RuP₄-phenamine** à sa surface sont présentés en **Figure 64** (*insert*). On notera que la qualité des spectres UV-vis enregistrés est significativement inférieure à celles des spectres présentés en **Figure 58**. Ce comportement est lié à l'utilisation de lames Dyenamo issues d'un nouveau lot commercial, et dont la transparence s'est révélée relativement médiocre. Malgré tout, ces données permettent d'évaluer la durée de greffage nécessaire à l'obtention de la densité de greffage maximale dans ces conditions comme étant de 3 jours (8.6×10^{-9} mol.cm⁻²). Après des rinçages abondants à l'acétone et à l'acétonitrile, les lames sont séchées sous flux d'argon et les densités de greffage en complexe de ruthénium finalement déterminées par spectroscopie d'absorption UV-vis d'une lame de NiO (**Tableau 13**).

Composé	RuP ₄ -bpy*	RuP ₄ -phen	RuP ₄ -phenamine	RuP ₄ -epip
Densité de greffage mesurée	6.5×10^{-9} mol.cm ⁻²	6.3×10^{-9} mol.cm ⁻²	8.6×10^{-9} mol.cm ⁻²	6.2×10^{-9} mol.cm ⁻²

Tableau 13. Densités de greffage déterminées par spectroscopie UV-visible pour les surfaces **NiO|RuP₄-bpy**, **NiO|RuP₄-phen**, **NiO|RuP₄-phenamine** et **NiO|RuP₄-epip**.

Les densités de greffage mesurées dans ces conditions se révèlent inférieures à celles déterminées auparavant lorsque les acides phosphoniques jouaient le rôle de groupement d'ancrage au niveau du film semiconducteur. Cette diminution des densités de greffage est probablement liée à la plus faible réactivité des esters de phosphonate avec les groupements hydroxyles présents à la surface de l'oxyde métallique, en comparaison des acides phosphoniques. La moins bonne qualité des lames commerciales de NiO utilisées au cours de cette étude pourrait également avoir influencé de façon significative les densités de greffage finalement obtenues. Une première évaluation des propriétés photo-électrochimiques des matériaux d'électrodes obtenus a néanmoins pu être mise en œuvre.

ii. Propriétés photo-électrochimiques des photo-électrodes :

Similairement aux études précédentes, les propriétés photo-électrochimiques des films sensibilisés ont ensuite été évaluées. Les lames sensibilisées **NiO|RuP₄-bpy***, **NiO|RuP₄-phen**, **NiO|RuP₄-epip** et **NiO|RuP₄-phenamine** ont ainsi été utilisées comme électrodes de travail dans des

dispositifs à trois électrodes, utilisés en milieu aqueux. Une fois encore, deux électrolytes aqueux ont été évalués, le tampon acétate (0.1 M, pH = 4.5) et le tampon phosphate (0.1 M, pH = 7.0). Les courants générés par ces différents dispositifs ont été enregistrés sous irradiation alternée (lumière filtrée d'une lampe à Xe entre 400 et 800 nm, 60 mW.cm⁻²) en présence d'un accepteur d'électrons sacrificiel [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ (10 mM) et pour un potentiel appliqué de 0 V vs Ag/AgCl.

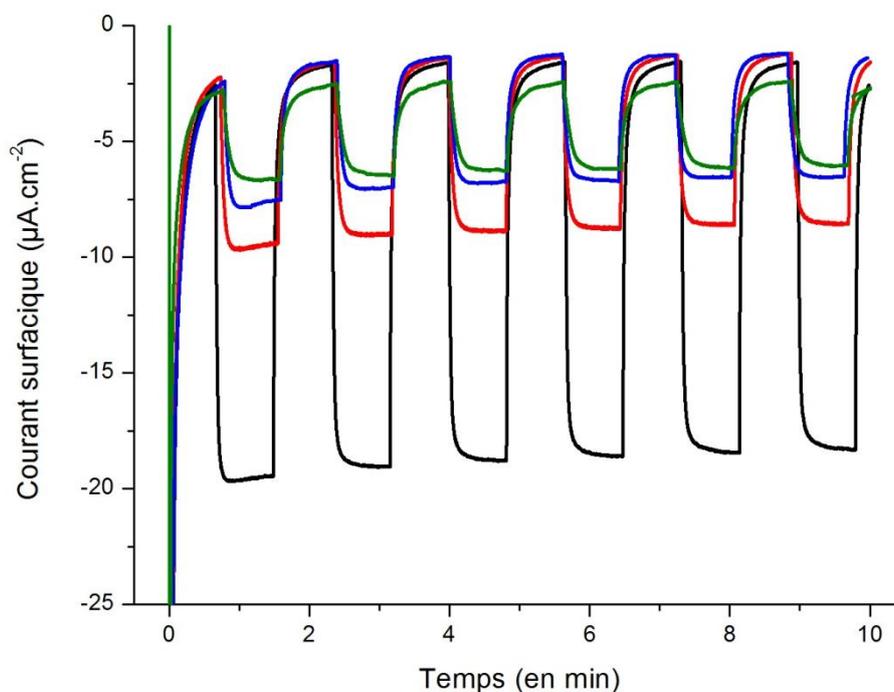


Figure 65. Photocourants surfaciques mesurés en tampon acétate (0.1 M, pH = 4.5) : **NiO|RuP₂-phen** (bleu), **NiO|RuP₂-bpy*** (vert), **NiO|RuP₄-phenamine** (noir) et **NiO|RuP₄-epip** (rouge), en présence de [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ (10 mM).

Les photocourants surfaciques mesurés en tampon acétate sont présentés en **Figure 65**. Comme précédemment, selon la nature du colorant greffé à la surface du semiconducteur, on observe des différences significatives dans les valeurs de courant atteintes par les dispositifs. Ainsi, **NiO|RuP₄-phenamine** présente une densité de courant surfacique près de 3 fois supérieure ($-18.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) aux autres films sensibilisés (**NiO|RuP₄-bpy*** : $-6.2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, **NiO|RuP₄-phen** : $-6.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et **NiO|RuP₄-epip** : $-8.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les densités de courants atteintes ici se révèlent cependant inférieures à celles présentées en **Figure 60** pour deux raisons : la faible densité de greffage mesurée (environ deux fois inférieures à celles décrites pour les greffages utilisant des tétra-acides) et la plus faibles concentration en accepteur d'électrons sacrificiel [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ utilisée dans ces conditions. Il est cependant intéressant de noter que la tendance observée à l'échelle du dispositif est maintenue après la normalisation des photocourants surfaciques par les densités de greffage déterminées par spectroscopie UV-vis. En effet, **NiO|RuP₄-phenamine** présente une densité de

courant molaire de l'ordre de $-2.3 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$, nettement supérieure aux autres dispositifs (**NiO**|**RuP₄-bpy*** : $-0.99 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$, **NiO**|**RuP₄-phen** : $-1.2 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$ et **NiO**|**RuP₄-epip** : $-1.5 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$).

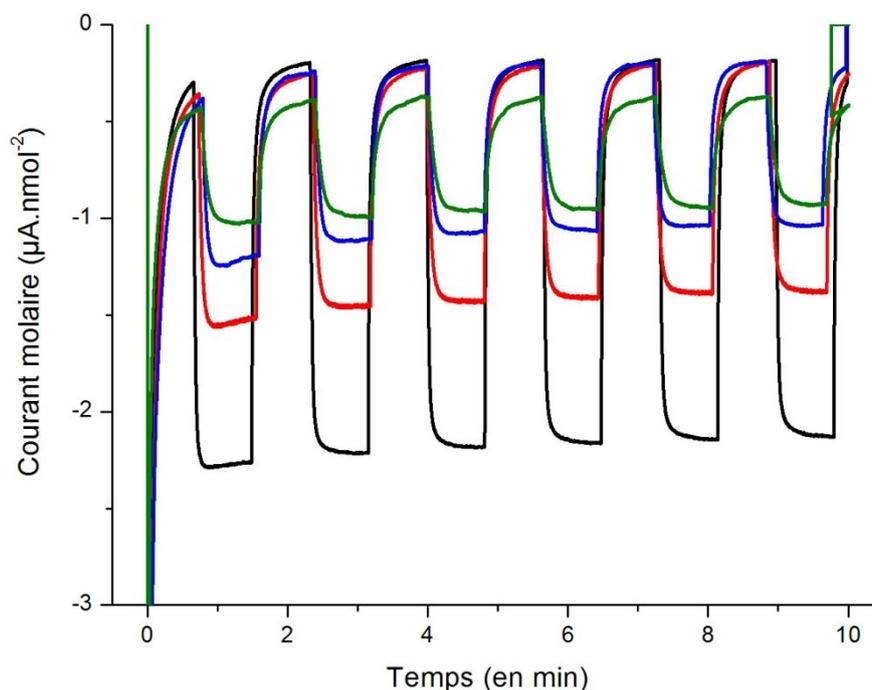


Figure 66. Photocourants molaires mesurés en tampon acétate (0.1 M, pH = 4.5) : **NiO**|**RuP₂-phen** (bleu), **NiO**|**RuP₂-bpy*** (vert), **NiO**|**RuP₄-phenamine** (noir) et **NiO**|**RuP₄-epip** (rouge), en présence de **[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂** (10 mM).

Lorsque les photocourants sont mesurés en tampon phosphate (cf. annexe, **Figure S 2** et **Figure S 3**), les photocourants associés à **NiO**|**RuP₄-bpy*** ($-0.32 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$), **NiO**|**RuP₄-phen** ($-0.53 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$), **NiO**|**RuP₄-epip** ($-0.36 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$) et **NiO**|**RuP₄-phenamine** ($-0.47 \mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$) se distinguent par leur diminution importante en comparaison des densités de courants observées en tampon acétate. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que les propriétés photo-électrochimiques nettement supérieures de **NiO**|**RuP₄-phenamine** en tampon acétate ne sont pas maintenues en tampon phosphate. Ce comportement est probablement lié à l'état de protonation de l'amine aromatique en fonction du pH du milieu. Protonée en tampon acétate, elle constitue un groupement attracteur relativement fort qui contribue à l'accroissement des photocourants mesurés en stabilisant le photosensibilisateur réduit. La protonation de l'amine peut également contribuer à une amélioration des propriétés d'absorption du photosensibilisateur dans le domaine du visible, permettant ainsi une collecte plus efficace de l'énergie lumineuse. Lorsqu'un tampon phosphate est utilisé pour évaluer les propriétés photo-électrochimiques du dispositif, l'amine n'est désormais plus protonée et présente des propriétés électroniques proches des autres photosensibilisateurs étudiés.

Ces résultats viennent confirmer la faisabilité d'une sensibilisation de surface par des colorants présentant des esters de phosphonates. Grâce à leur bonne solubilité en milieu organique

(dans l'acétonitrile, notamment), les complexes **RuP₄-bpy**, **RuP₄-phen**, **RuP₄-epip** et **RuP₄-phenamine** ont ainsi pu être greffés sur des films transparents conducteurs de NiO. Bien que les densités de greffage et les photocourants associés à ces nouveaux dispositifs demeurent relativement modestes, ces nouvelles conditions de greffage nous permettent d'envisager le recours à une plus large gamme de composés lors de la sensibilisation de surface d'oxydes métalliques conducteurs.

IV. Préparation et caractérisations d'une première photocathode associant un catalyseur de réduction des protons à un photosensibilisateur à base de ruthénium par une approche de co-greffage

Devant les propriétés photo-électrochimiques intéressantes mises en évidence au cours de la caractérisation de nos photo-électrodes moléculaires, nous avons décidé de mettre en œuvre la construction d'une première photocathode moléculaire de réduction des protons de l'eau. Comme nous l'avons présenté au cours du chapitre I, différentes architectures peuvent être envisagées. En raison de son adéquation à notre situation et de sa grande adaptabilité, notre choix s'est rapidement porté sur la construction d'un assemblage co-greffé, reposant sur la co-sensibilisation d'un film de semiconducteur par un photosensibilisateur à base de ruthénium et une unité catalytique. Une fois la préparation de la photocathode décrite, nous nous attacherons à présenter les différentes caractérisations spectroscopiques et électrochimiques de la surface sensibilisée. Enfin, les premières propriétés photo-électrocatalytique des photocathodes obtenues seront présentées et discutées.

L'ensemble de ce travail a été réalisé en collaboration avec N. Kaeffer, doctorant au sein de l'équipe, et dont le projet de thèse consiste à développer et évaluer différentes photocathodes moléculaires de réduction des protons de l'eau.

1. Préparation de la photocathode moléculaire :

Afin de tirer profit des résultats obtenus sur la construction des photo-électrodes moléculaires (*vide supra*), la photocathode co-greffée repose sur une modification de **NiO|RuP₄-bpy**. Résultant de la sensibilisation d'un film conducteur de NiO par le complexe **RuP₄^{OH}-bpy**, **NiO|RuP₄-bpy** requiert alors l'immobilisation d'un second composé capable de catalyser la réduction des protons en H₂. Le complexe **CoP (Figure 67)**, dont la synthèse a été développée par N. Kaeffer dans le cadre de ses travaux de thèse, constitue un candidat particulièrement intéressant. En effet, il est composé d'un motif catalytique de type cobalt di-imine di-oxime^{41,66} fonctionnalisé par une chaîne alkyle portant un acide phosphonique comme fonction d'ancrage.

Après un traitement thermique (450°C, 30 min), les films de NiO ont été co-sensibilisés par trempage (24h) dans une solution méthanolique contenant un mélange équimolaire (5.0×10^{-4} M) des complexes **CoP** et **RuP₄^{OH}-bpy**. Cependant, les premières études électrochimiques n'ont pas permis la détection des couples associés au complexe **CoP**, ce qui a été attribué à une très faible densité de greffage en catalyseur. Il est donc apparu important de prendre en compte le possible équilibre de compétition existant entre les deux complexes pour le greffage à la surface du film de NiO. Dans ce cadre, le greffage du complexe **RuP₄^{OH}-bpy**, présentant quatre acides phosphoniques, est statistiquement plus favorable que celui du complexe **CoP** qui ne dispose que d'un seul acide phosphonique.

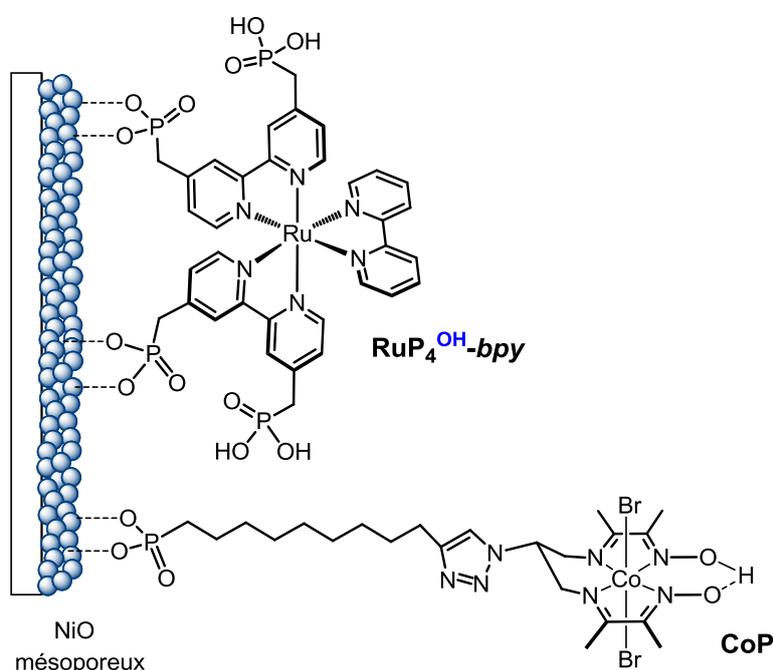


Figure 67. Structure proposée de **NiO|RuP₄-bpy-CoP**, photocathode à base de NiO co-sensibilisée par les complexes **CoP** et **RuP₄^{OH}-bpy**.

Afin de permettre la préparation d'une photocathode **NiO|RuP₄-bpy-CoP** sur laquelle les différents partenaires moléculaires sont présents en quantités suffisantes, la procédure permettant la construction de la photocathode a donc dû être adaptée. Dans un premier temps, les films de NiO ont ainsi été sensibilisés par trempage de longue durée (72h) dans une solution méthanolique (5.0×10^{-4} M) du complexe **CoP** (**NiO|CoP**). La durée de trempage a volontairement été allongée afin d'atteindre une densité de greffage aussi élevée que possible. Après des rinçages abondants au méthanol et à l'acétone, les lames sont finalement séchées, puis plongées dans une seconde solution méthanolique (5×10^{-4} M) du complexe **RuP₄^{OH}-bpy** pendant 2 h. Au cours de cette période, le complexe **RuP₄^{OH}-bpy** est chimisorbé à la surface du film de NiO, probablement *via* des processus

d'échange conduisant au relargage partiel du complexe **CoP** en solution. La photocathode **NiO|RuP₄-bpy-CoP** obtenue est finalement rincée, puis séchée sous atmosphère d'argon.

2. Caractérisations de la photocathode moléculaire :

Les caractérisations spectroscopiques (UV-vis, XPS) et électrochimiques de la photocathode **NiO|RuP₄-bpy-CoP** ont ensuite été réalisées, permettant d'obtenir des informations importantes sur les proportions respectives en espèces greffées à la surface de **NiO|RuP₄-bpy-CoP**. Par ailleurs, des analyses de spectrométrie de masse en surface (TOF-SIMs – *Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) sont actuellement en cours au sein du groupe de D. Léonard à l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon (ISA). Ces études pourraient notamment permettre d'accéder à des informations sur le mode de coordination des espèces à la surface des films de NiO.

i. Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

Similairement aux études réalisées sur les photo-électrodes présentées précédemment, les spectres d'absorption UV-visible de **NiO|RuP₄-bpy-CoP** ont été enregistrés (**Figure 68**, courbe noire) et ont permis de déterminer la densité de complexe **RuP₄^{OH}-bpy** greffé à la surface du film de NiO *via* l'équation III.1. La densité de greffage en **RuP₄^{OH}-bpy** déterminée pour **NiO|RuP₄-bpy-CoP** est de $0.9 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$, ce qui se révèle inférieur d'environ 55 % à celle observée pour les lames sensibilisées uniquement par le complexe **RuP₄^{OH}-bpy** (**NiO|RuP₄-bpy**) qui est de $2.0 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$.

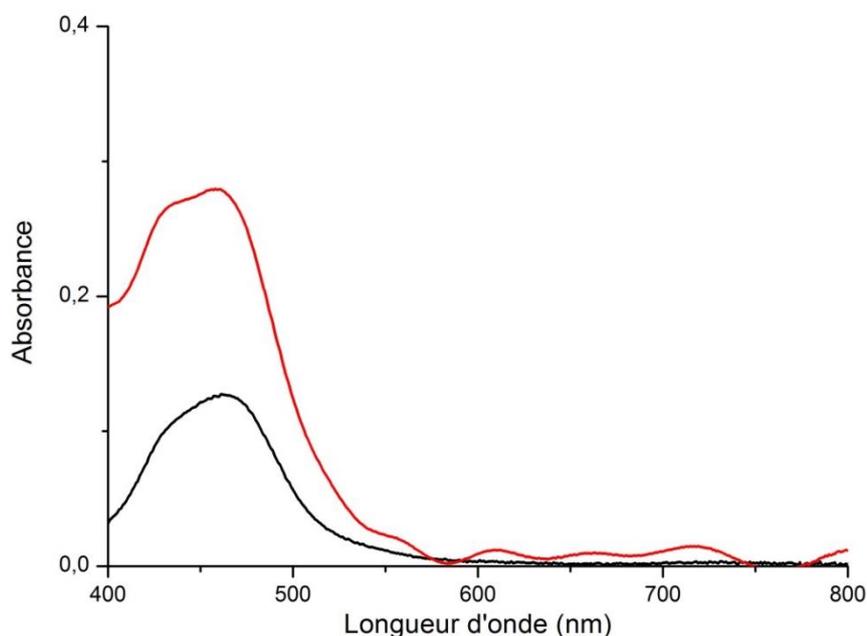


Figure 68. Spectres différentiels d'absorption UV-visible d'une lame **NiO|RuP₄-bpy** (rouge) et d'une lame **NiO|RuP₄-bpy-CoP** (noir).

En raison des faibles concentrations considérées et des coefficients d'extinction molaire relativement bas associés au complexe di-imine di-oxime de cobalt, il n'est pas possible de déterminer la concentration en complexe CoP greffé sur un film co-sensibilisé **NiO/RuP₄-bpy-CoP**.

ii. Caractérisation électrochimique :

Afin d'évaluer leurs propriétés électrochimiques, les lames co-sensibilisées **NiO/RuP₄-bpy-CoP** ont été utilisées comme électrodes de travail dans un dispositif à trois électrodes. A titre de comparaison, les propriétés des lames **NiO/CoP**, précurseurs des lames co-sensibilisées ont également fait l'objet d'une évaluation de leur comportement électrochimique. Les voltampérogrammes cycliques de **NiO/RuP₄-bpy-CoP** et de **NiO/CoP** sont présentés en **Figure 69**. Selon le complexe chimisorbé étudié, les conditions de détection optimales se sont révélées singulièrement différentes. Ainsi, afin d'assurer une bonne réponse électrochimique des espèces greffées, deux différents électrolytes ont été retenus pour ces études : un électrolyte organique (MeCN, 0.1 M *n*-Bu₄NBF₄) dans le domaine anodique et un électrolyte aqueux (H₂O, 0.1 M NaCl, pH = 7) dans le domaine cathodique. L'importance du choix de l'électrolyte utilisé pour la caractérisation électrochimique d'espèces greffées a d'ailleurs été démontrée par Mallouk et coll.¹⁶⁸

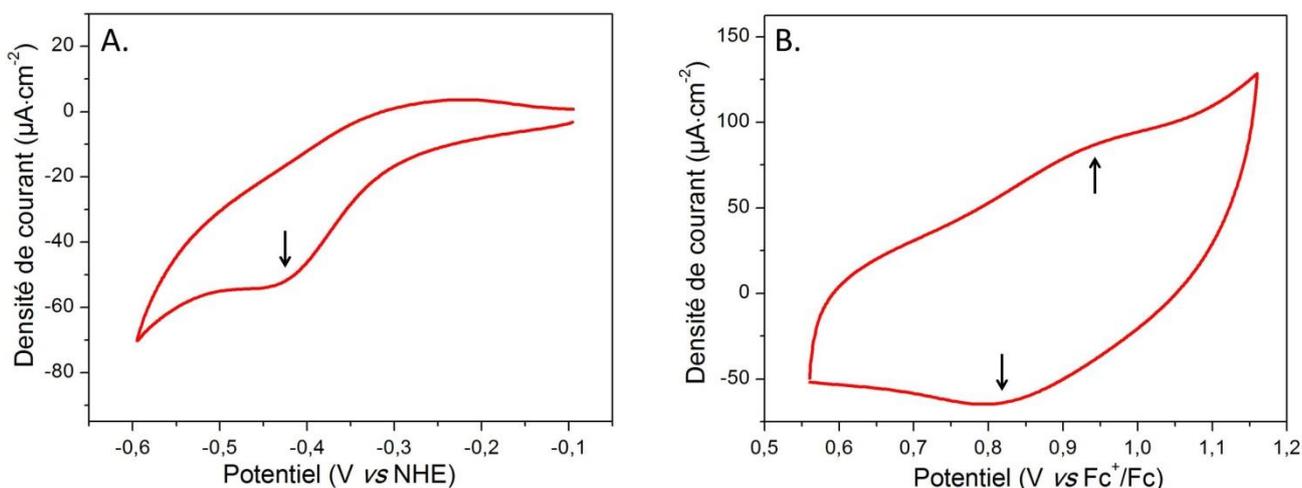


Figure 69. Voltampérogrammes cycliques de **NiO/RuP₄-bpy-CoP** enregistrés sous atmosphère inerte d'argon dans : (A) un électrolyte aqueux (H₂O, 0.1 M NaCl, pH = 7) et (B) un électrolyte organique (MeCN, 0.1 M *n*-Bu₄NBF₄). Vitesse de balayage : 10 mV.s⁻¹.

Dans le domaine cathodique, le voltampérogramme de **NiO/RuP₄-bpy-CoP** (**Figure 69B**) présente un unique processus électrochimique irréversible et peu défini à -0.47 V vs NHE, que nous avons attribué au couple Co^{II}/Co^I du centre métallique du complexe **CoP**. À partir de l'intégration de la charge passée au cours de ce processus, une estimation de la densité de greffage en **CoP** sur **NiO/RuP₄-bpy-CoP** a été estimée (1.0 x 10⁻⁹ mol.cm⁻²). Dans le domaine anodique, on peut clairement identifier un second processus électrochimique à +0.87 V vs Fc⁺/Fc (ΔE = 140 mV). Cette

vague quasi-réversible a été attribuée au couple $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ du complexe $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ et est identique au potentiel d'oxydation du complexe $\text{RuP}_4\text{-bpy}$ déterminé en solution dans l'acétonitrile (vide supra). À partir de cette vague, la densité de greffage en $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ sur $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy-CoP}$ a été estimée comme étant de $3.0 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$. Cette valeur est environ trois fois plus faible que celle déterminée *via* les propriétés d'absorption du matériau d'électrode ($0.9 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$). Cependant, ces deux techniques ne reposent pas sur les mêmes techniques de détection. Ainsi, la différence observée pourrait être expliquée par le fait que tous les complexes $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ greffés à la surface du film semiconducteur ne sont pas nécessairement électrochimiquement actifs. En effet, certains d'entre eux peuvent, par exemple, se trouver au sein de pores où la diffusion de l'électrolyte est médiocre, ou peuvent être électriquement isolés.

iii. Caractérisation par XPS :

L'efficacité du co-greffage a également été confirmée par spectrométrie photo-électronique X. Les régions $\text{N}(1s)$, $\text{P}(2p)$ et $\text{Ru}(3d_{5/2})$ des spectres XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) de $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy}$, $\text{NiO}|\text{CoP}$ et $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy-CoP}$ sont ainsi présentés en **Figure 70**.

Dans la région $\text{N}(1s)$, $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy}$ (**Figure 70**, ligne B *gauche*) présente un signal qui peut être déconvolué en deux pics majoritaires à 399.9 et 401.4 eV. La principale contribution à 399.9 eV est attribuée aux électrons issus de l'orbitale 1s des atomes d'azote se trouvant dans un environnement pyridinique.^{169,170} La seconde contribution à 401.4 eV pourrait provenir d'un azote se trouvant dans un environnement chimique différent, ou d'un contaminant azoté. La déconvolution du signal observé pour $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy}$ dans la région $\text{P}(2p)$ fournit deux pics centrés à 132 et 133 eV,, correspondant aux électrons éjectés des orbitales $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Ce signal a été attribué aux atomes de phosphore composant les groupements acides phosphoniques responsables du greffage du complexe $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ à la surface du film semiconducteur. Un greffage *via* les quatre acides phosphoniques apparaissant peu probable, l'existence d'au moins deux contributions en provenance des électrons photo-éjectés des orbitales 2p des atomes de phosphore semble donc cohérente. À partir de ces seules données, il apparaît cependant délicat d'attribuer chacune des composantes à un environnement particulier du phosphore (différents modes de coordination à la surface du semiconducteur, ou encore groupements non-coordinés). La région $\text{Ru}(3d_{5/2})$ se caractérise par un signal mono-composant centré à 280.8 eV, caractéristique des électrons issus des orbitales $3d_{5/2}$ de l'atome de ruthénium de complexes polypyridiniques.⁴⁸ Cependant, les informations extraites de ce signal sont à considérer avec attention, en raison de sa proximité avec les signaux intenses provenant des électrons photo-éjectés des orbitales 1s du carbone à 285 eV.

Grâce à l'intégration des différentes contributions de ces signaux, un rapport entre les différents éléments atomiques présents à la surface du film conducteur peut être établi. Ainsi, un

ratio de 1:5.3:6.8 pour Ru:P:N a pu être déterminé pour **NiO**|**RuP₄-bpy**, en bon accord avec le rapport 1:4:6 attendu d'après la structure moléculaire du complexe **RuP₄^{OH}-bpy**.

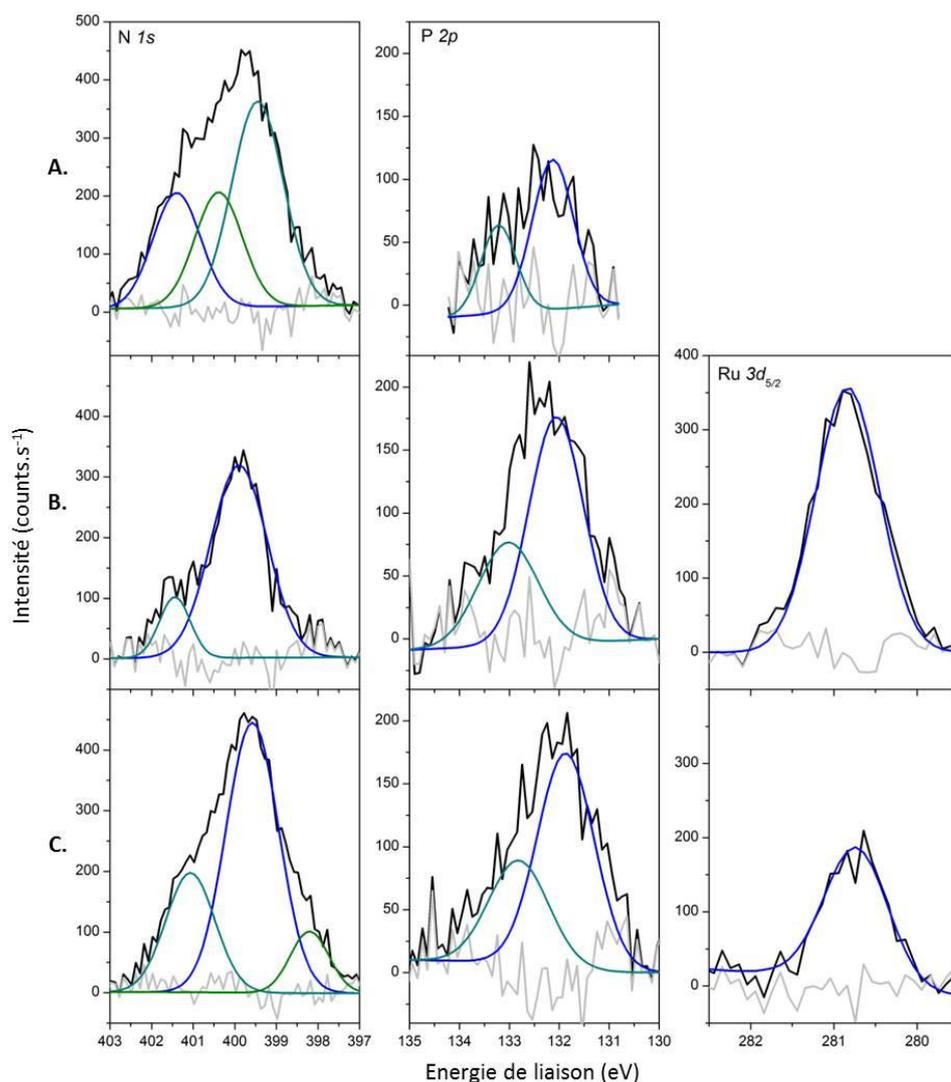


Figure 70. Spectres XPS de **NiO**|**CoP** (ligne A), **NiO**| **RuP₄-bpy** (ligne B) et **NiO**|**RuP₄-bpy-CoP** (ligne C) dans les régions **N(1s)**, **P(2p)** et **Ru(3d_{5/2})**.

Dans le cas de **NiO**|**RuP₄-bpy-CoP**, la déconvolution des signaux obtenus dans les régions **N(1s)** et **P(2p)** révèle l'existence de différentes composantes, ce qui suppose différents environnements chimiques pour ces deux éléments (**Figure 70**, ligne C gauche et centre). Cependant, la détermination des proportions respectives de chacun des complexes greffés dans ces différentes composantes ne peut pas être réalisée à partir de ces données. Le signal attribué aux orbitales 3d_{5/2} du ruthénium est également visible (**Figure 70**, ligne C droite), bien que remarquablement moins intense que dans le cas de **NiO**|**RuP₄-bpy** (**Figure 70**, ligne B droite). Par ailleurs, la région correspondant aux électrons photo-éjectés des orbitales de l'atome de cobalt a également été étudiée (**Figure 71**, ligne B), révélant des signaux similaires à ceux observés pour **NiO**|**CoP** (**Figure 71**,

ligne A). On observe ainsi deux massifs centrés à 780.8 et 795.6 eV et attribués aux orbitales $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. On remarquera notamment que le co-greffage du complexe $\text{RuP}_4^{\text{OH}}\text{-bpy}$ conduit à une diminution de l'intensité de ces signaux d'environ 50%.

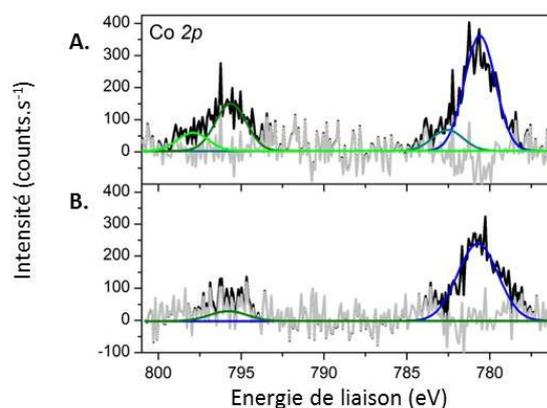


Figure 71. Spectres XPS de **NiO|CoP** (ligne A) et **NiO|RuP₄-bpy-CoP** (ligne B) dans la région **Co(2p)**.

3. Propriétés photo-électrocatalytiques

Les propriétés photo-électrocatalytiques de la photocathode **NiO|RuP₄-bpy-CoP** ont ensuite été évaluées, *via* le recours à deux méthodes électrochimiques différentes. Les premiers résultats sont présentés dans les paragraphes suivants, bien que les études soient encore en cours.

i. Études préliminaires par voltampérométrie linéaire :

Les voltampérogrammes cycliques des lames photo-sensibilisée **NiO|RuP₄-bpy** et co-sensibilisée **NiO|RuP₄-bpy-CoP** ont été enregistrés en l'absence et en présence d'une irradiation lumineuse (lumière filtrée d'une lampe à Xe entre 400 et 800 nm, 60 mW.cm⁻²) en électrolyte aqueux (tampon MES 0.1 M, NaCl 0.1 M, pH = 5.5) (**Figure 72**).

En l'absence de lumière, **NiO|RuP₄-bpy** se caractérise par un courant mesuré dans l'obscurité (*dark current*) associé aux processus électrochimiques intrinsèques de l'oxyde de nickel. On remarquera en particulier la vague cathodique mesurée à +0.45 V vs NHE, probablement associé au couple Ni^{II}/Ni^{III}. Dans le cas de **NiO|RuP₄-bpy-CoP**, le courant *sombre* présente ce même processus intrinsèque au matériau ainsi qu'une seconde vague observée à un potentiel légèrement moins positif (+0.30 V vs NHE). Ce nouveau processus est attribué au couple Co^{III}/Co^{II} du complexe **CoP**, chimisorbé à la surface du film conducteur. Sous irradiation, on observe pour chacun des deux matériaux d'électrodes, une augmentation significative de la densité de courant. Les valeurs de densité de photocourants atteintes pour chacun de ces deux matériaux d'électrodes peuvent être obtenus en faisant la différence entre le courant mesuré sous irradiation et le courant *sombre*. Dans

le cas de **NiO|RuP₄-bpy**, le photopotential s'amorce à +0.47 V vs NHE et atteint une densité de photocourant maximale de $-2.5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (**Figure 72A**). En présence de **CoP**, le photocourant se développe à un potentiel légèrement plus positif de +0.52 V vs NHE, atteignant une valeur maximale de $-4.0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (**Figure 72B**).

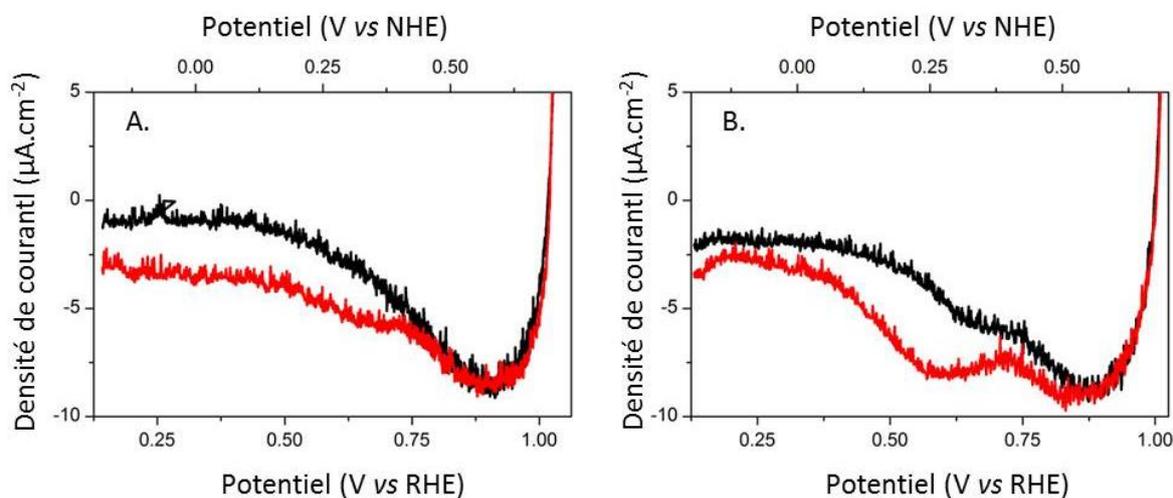


Figure 72. Voltampérommes à balayage linéaire (LSV) de **NiO|RuP₄-bpy** (A) et **NiO|RuP₄-bpy-CoP** (B) enregistrés en l'absence (noir) et en présence (rouge) d'une irradiation lumineuse (lumière filtrée d'une lampe à Xe entre 400 et 800 nm, $60 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) en électrolyte aqueux (tampon MES 0.1 M, NaCl 0.1 M, pH = 5.5). Vitesse de balayage : $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ces résultats mettent en évidence une augmentation de la densité de photocourant mesurée lorsque le complexe **CoP** est chimisorbé à la surface du film semiconducteur, ce qui correspond à une augmentation du nombre d'électrons échangés par **NiO|RuP₄-bpy-CoP** avec la solution électrolytique, en comparaison de **NiO|RuP₄-bpy**.

ii. Mesures chrono-ampérométriques :

Les propriétés électrocatalytiques de **NiO|RuP₄-bpy-CoP** ont également été évaluées par électrolyse sous irradiation à potentiel contrôlé à +0.23 V vs NHE, c'est-à-dire à proximité de la valeur maximale atteinte par le photocourant dans les mesures photo-électrochimiques présentées précédemment, réalisée sous irradiation. Dans un électrolyte aqueux (tampon MES 0.1 M, NaCl 0.1 M, pH = 5.5), un photocourant de $-1.4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ s'établit immédiatement et se révèle stable tout au long de la durée de l'expérience d'environ 5 h (**Figure 73**).

En fin d'expérience, l'analyse de l'atmosphère réactionnelle par GC n'a cependant pas permis de détecter la présence de H₂. Cette absence d'hydrogène pourrait être liée à une mauvaise étanchéité du dispositif d'électrolyse. De nouvelles expériences, réalisées au sein de dispositifs à l'étanchéité améliorée, devront venir confirmer ces premiers résultats encourageants.

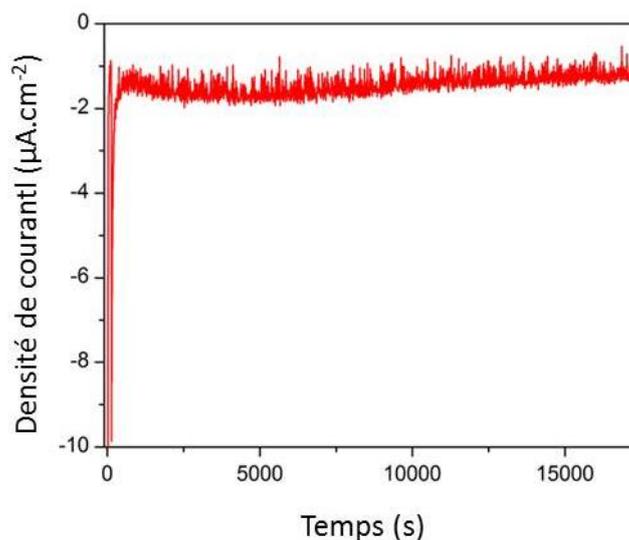


Figure 73. Densité de courant mesuré au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé (+0.23 V vs NHE) de **NiO|RuP₄-bpy-CoP**, enregistré en tampon aqueux (tampon MES 0.1 M, NaCl 0.1 M, pH = 5.5) et sous irradiation.

v. Conclusions et perspectives

Une nouvelle série de complexes polypyridiniques de ruthénium disposant de quatre esters de phosphonate et de groupements fonctionnels permettant leur couplage avec des unités catalytiques a été synthétisée. Les différentes voies de synthèse existant dans la littérature pour ce type de composés ont été évaluées et comparées. Les caractérisations spectroscopique et électrochimique de ces nouveaux complexes ont permis de mettre en évidence que l'introduction d'esters diéthyliques de méthylphosphonate ne modifiait que peu les très bonnes propriétés de cette famille de photosensibilisateurs. Ces complexes ont ensuite été greffés à la surface de films nanostructuré d'un semiconducteur de type *p*, l'oxyde de nickel. Le greffage direct des esters de phosphonate a notamment été évalué, donnant lieu à des résultats encourageants nécessitant de plus amples études. L'optimisation des propriétés du film semiconducteur utilisé constitue d'ailleurs l'une des principales sources d'amélioration possible. L'évaluation des propriétés photo-électrochimiques des matériaux d'électrodes obtenus a ensuite été menée, permettant de mettre en évidence des résultats très encourageants, tant en termes de valeurs de photocourants atteintes, qu'en terme de stabilité des édifices. Enfin, en collaboration avec N. Kaeffer, la construction d'une photocathode moléculaire de réduction des protons de l'eau a été entreprise *via* une architecture de co-greffage impliquant un catalyseur à base de cobalt. Caractérisés, ces matériaux d'électrode ont fait l'objet d'une première évaluation de leur capacité dans des conditions photo-électrochimiques pertinentes. Des résultats préliminaires démontrent la génération de photocourants cathodiques de l'ordre de $-1.4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, stables sur plusieurs heures.

Chapitre IV :

Synthèse, caractérisation et activité électrocatalytique de nouveaux catalyseurs polypyridiniques

Au cours des dernières décennies, de nombreux catalyseurs moléculaires de production d'hydrogène reposant sur l'utilisation de métaux abondants ont été décrits dans la littérature. Basés sur le cobalt,⁴ le nickel⁶ ou encore le molybdène,^{171,172} ces catalyseurs présentent une grande variété de ligands. Avec le récent développement des complexes polypyridiniques de cobalt (cf. chapitre I),⁶⁷ nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement de cette nouvelle famille de catalyseurs en conditions électrocatalytiques. Ce chapitre présente donc la synthèse et l'évaluation des propriétés électrocatalytiques en milieu organique de nouveaux complexes polypyridiniques à base de cobalt et de nickel pour la réduction des protons. Le rôle primordial de la force de l'acide utilisé sur le mécanisme catalytique sera mis en évidence à travers l'étude électrochimique détaillée d'un complexe de cobalt. Une analyse comparative de ce catalyseur avec les catalyseurs de référence de la littérature sera ensuite proposée.

I. Synthèse et caractérisations du ligand bapbpy et de ses complexes métalliques

1. Choix et synthèse du ligand bapbpy :

Comme nous l'avons présenté au cours du chapitre I, de nombreuses études se sont intéressées à identifier les relations existant entre la structure des ligands polypyridiniques et les activités catalytiques observées. Nous avons donc décidé de tirer profit de ses informations afin de sélectionner au mieux la nature du ligand polypyridinique que nous souhaitons développer dans le cadre de ce travail. Ainsi, de récents résultats obtenus par Castellano et coll. ont démontré la supériorité de l'activité catalytique des complexes polypyridiniques de cobalt présentant une sphère de coordination tétradente sur ceux présentant une sphère de coordination pentadente.⁷⁸ Nous avons donc décidé de privilégier l'utilisation d'un ligand tétradente, offrant une bonne accessibilité du centre catalytique. De même, le rôle important joué par un ligand redox non-innocent sur l'activité et la stabilité des complexes polypyridiniques, mis en évidence par Long et coll.,⁷⁹ nous a conduits à inclure un motif électrochimiquement actif dans l'architecture du ligand. Nous avons enfin

souhaité étudier l'influence de positions facilement protonables à proximité du site catalytique, pouvant jouer le rôle de relais de protons. En effet, ce type de bases pendantes est l'un des éléments-clefs de l'activité spectaculaire des hydrogénases [FeFe]^{55,173} et d'une famille de catalyseurs de nickel d'une remarquable efficacité.^{6,174} C'est donc en tenant compte de ces critères que nous avons sélectionné le ligand 6,6'-bis-(2-aminopyridyl)-2,2'-bipyridine (bapbpy), initialement synthétisé au sein du groupe de J. Reedijk.¹⁷⁵

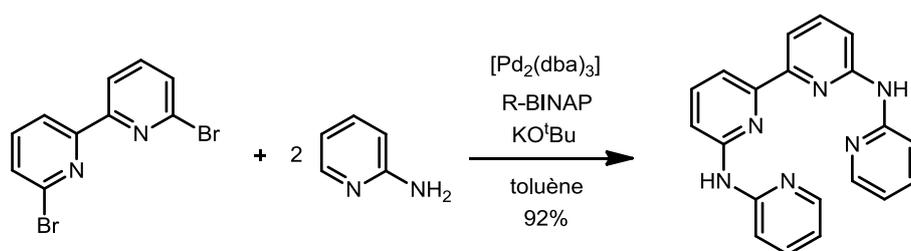
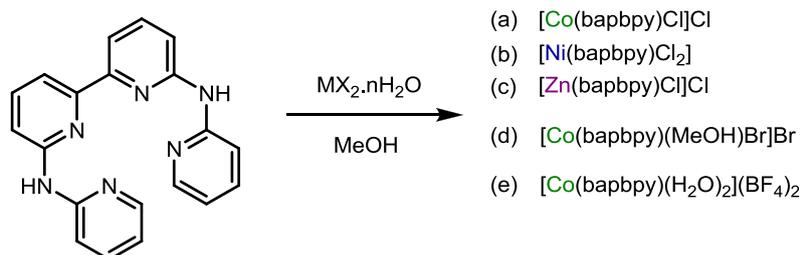


Figure 74. Synthèse du ligand bapbpy.

Sa synthèse est réalisée *via* un couplage de type Buchwald-Hartwig entre la 6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine et la 2-aminopyridine avec de très bons rendements (**Figure 74**).¹⁷⁶ Le ligand bapbpy a ensuite été caractérisé par RMN ¹H et ¹³C ainsi qu'en spectrométrie de masse, en accord avec les données de la littérature.¹⁷⁵

2. Synthèse des complexes métalliques :

Une fois le ligand bapbpy caractérisé, la préparation de cinq nouveaux complexes a été réalisée par métallation avec différents sels métalliques sélectionnés (**Figure 75**). En effet, la plupart des catalyseurs de réduction des protons les plus actifs à ce jour reposant sur un centre métallique de cobalt ou de nickel, les sels de ces métaux ont donc été privilégiés.



- (a) [Co(bapbpy)Cl]Cl
- (b) [Ni(bapbpy)Cl₂]
- (c) [Zn(bapbpy)Cl]Cl
- (d) [Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br
- (e) [Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂

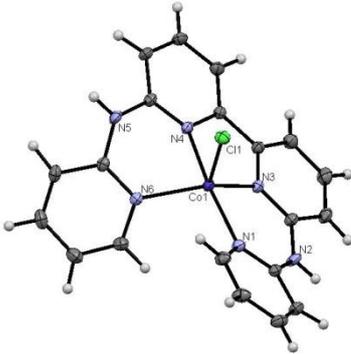
- (a) CoCl₂·6H₂O, MeOH, 30 min, température ambiante, R = 75 %
- (b) NiCl₂·6H₂O, MeOH, 30 min, température ambiante, R = 70 %
- (c) ZnCl₂, MeOH, 30 min, température ambiante, R = 91 %
- (d) CoBr₂·2H₂O, MeOH, 30 min, température ambiante, R = 69 %
- (e) Co(BF₄)₂·6H₂O, MeOH, 30 min, température ambiante, R = 85 %

Figure 75. Synthèse des complexes métalliques contenant le ligand bapbpy.

L'ajout au goutte-à-goutte d'une solution méthanolique du sel métallique à une suspension du ligand bapbpy dans le méthanol conduit à la solubilisation rapide du ligand au fur et à mesure de sa chélation au centre métallique. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, la solution limpide obtenue est filtrée afin d'éliminer toute trace de ligand non réagi restant. Le complexe désiré est alors précipité à l'éther di-éthylique et isolé sous la forme d'une poudre jaune pâle par filtration, avec de bons rendements. En parallèle, la préparation du complexe de zinc, présentant un centre métallique électrochimiquement inactif, a été réalisée par la même procédure.¹⁷⁶

3. Caractérisation structurale :

Pour trois des complexes, des monocristaux analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion en bicouche d'éther di-isopropylique dans une solution du complexe dans le méthanol. Leur structure cristallographique, ainsi que les principales longueurs de liaison et angles, sont présentés dans les tableaux suivants. Les données cristallographiques complètes se trouvent en annexe.

[Co(bapbpy)Cl]⁺				
	<i>Co-N₁</i>	2.0642 Å	<i>N₁-Co-N₃</i>	90.44°
	<i>Co-N₃</i>	2.0518 Å	<i>N₃-Co-N₄</i>	78.02°
	<i>Co-N₄</i>	2.0833 Å	<i>N₄-Co-N₆</i>	84.02°
	<i>Co-N₆</i>	2.0665 Å	<i>N₆-Co-N₁</i>	102.82°
	<i>Co-Cl</i>	2.2911 Å	τ°	0.55

^a Donné par la relation $\tau = (a - b)/60$ (où a et b sont les deux angles les plus ouverts de la sphère de coordination), le paramètre τ est utilisé pour distinguer une géométrie pyramidale à base carrée ($\tau = 0$) d'une géométrie bipyramidale à base triangulaire ($\tau = 1$), dans le cas des complexes pentacoordinés.¹⁷⁷

Figure 76. *Gauche :* représentation ORTEP (50 % de probabilité) du cation **[Co(bapbpy)Cl]⁺** (gris : carbone / bleu clair : azote / vert clair : chlore / blanc : hydrogène / bleu sombre : cobalt). *Droite :* longueurs de liaison et angles caractéristiques.

[Co(bapbpy)Cl]⁺ se présente sous la forme d'un complexe pentacoordiné assez inhabituel dans le contexte des complexes polypyridiniques de cobalt (**Figure 76**). Il possède une géométrie bipyramidale à base triangulaire très distordue ($\tau = 0.55$), dans laquelle le plan équatorial est formé par les deux atomes d'azote N_3 et N_6 ainsi que le ligand chlorure. Les positions apicales sont occupées par les deux atomes d'azote restants, N_4 et N_1 . Cette organisation spatiale s'avère similaire à la structure du complexe de zinc analogue, précédemment décrite par S. Bonnet et coll. ($\tau = 0.47$).¹⁷⁶ Les longueurs des liaisons Co-N sont en accord avec celles observées pour les complexes

polypyridiniques de la littérature, généralement comprises entre 1.926 Å et 2.235 Å^{85,178-183}. Au contraire, la liaison Co-Cl se révèle plus courte (2.2911 Å) que ne le sont généralement ces liaisons dans des complexes polypyridiniques hexacoordinés (2.4073-2.6067 Å).^{87,178}

Des cristaux provenant de différents lots du complexe **[Co(bapbpy)Cl]⁺** ont été analysés, fournissant des résultats similaires. On peut cependant noter que l'une de ces structures présentait la co-cristallisation de l'espèce pentacoordinée présentée ici avec un analogue hexacoordiné, présentant une molécule de méthanol coordonnée en sixième position (cf. annexe, **Figure S 4**). Cette structure alternative est similaire à celle obtenue dans le cas du complexe **[Co(bapbpy)(MeOH)Br]⁺** (*vide infra*).

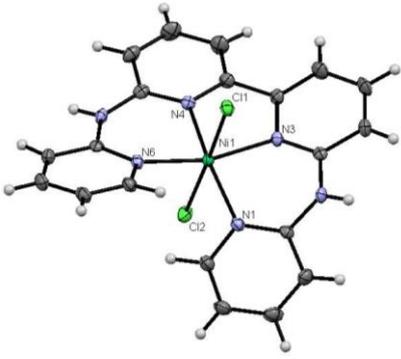
[Ni(bapbpy)Cl₂]				
	<i>Ni-N₁</i>	2.0537 Å	<i>N₁-Ni-N₃</i>	90.31°
	<i>Ni-N₃</i>	2.0238 Å	<i>N₃-Ni-N₄</i>	80.96°
	<i>Ni-N₄</i>	2.0177 Å	<i>N₄-Ni-N₆</i>	89.86°
	<i>Ni-N₆</i>	2.0409 Å	<i>N₆-Ni-N₁</i>	101.03°
	<i>Ni-Cl₁</i>	2.5030 Å	<i>N₁-Ni-Cl₁</i>	94.85°
	<i>Ni-Cl₂</i>	2.4969 Å	<i>N₁-Ni-Cl₂</i>	84.27°

Figure 77. *Gauche* : représentation ORTEP (50 % de probabilité) du complexe **[Ni(bapbpy)Cl₂]** (gris : carbone / bleu clair : azote / vert clair : chlore / blanc : hydrogène / vert sombre : nickel). *Droite* : longueurs de liaison et angles caractéristiques.

[Ni(bapbpy)Cl₂] se présente quant à lui sous la forme d'un complexe hexacoordiné à géométrie octaédrique distordue (**Figure 77**). Le plan équatorial est formé par les atomes d'azote pyridinique du ligand bapbpy (*N₁*, *N₃*, *N₄* et *N₆*), situés à des distances de 2.0177 à 2.0537 Å du centre métallique. Les positions apicales sont occupées par les ligands chlorures avec des longueurs de liaison Ni-Cl de 2.4969 Å et 2.5030 Å.

Contrairement à son analogue chloré, **[Co(bapbpy)(MeOH)Br]⁺** se présente sous la forme d'un complexe hexacoordiné à géométrie octaédrique distordue (**Figure 78**), dans lequel le plan équatorial est constitué des atomes d'azote pyridinique du ligand bapbpy (*N₁*, *N₃*, *N₄* et *N₆*). Les positions apicales sont occupées par un ligand bromure et une molécule de méthanol. La longueur de la liaison Co-Br (2.5636 Å) est en accord avec les données de la littérature pour des complexes similaires.¹⁷⁹ Comme attendu, elle se révèle plus longue que ne l'est la liaison Co-Cl (2.2911 Å) dans le complexe **[Co(bapbpy)Cl]⁺**. Cet allongement de la liaison est probablement lié à l'augmentation du

rayon de Van der Waals du ligand Br^- en comparaison du ligand Cl^- . Associée à la diminution du caractère π -donneur dans le bromure, ce phénomène pourrait également expliquer la coordination du méthanol en position *trans* dans le complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{MeOH})\text{Br}]^+$.

$[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{MeOH})\text{Br}]^+$				
	Co-N_1	2.0809 Å	$\text{N}_1\text{-Co-N}_3$	90.65°
	Co-N_3	2.0703 Å	$\text{N}_3\text{-Co-N}_4$	79.00°
	Co-N_4	2.0795 Å	$\text{N}_4\text{-Co-N}_6$	86.62°
	Co-N_6	2.1062 Å	$\text{N}_6\text{-Co-N}_1$	105.28°
	Co-Br_1	2.5636 Å	$\text{N}_1\text{-Co-Br}_1$	89.54°
	Co-O_{21}	2.2854 Å	$\text{N}_1\text{-Co-O}_{21}$	85.58°

Figure 78. Gauche : représentation ORTEP (50 % de probabilité) du cation $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{MeOH})\text{Br}]^+$ (gris : carbone / bleu clair : azote / blanc : hydrogène / orange : brome / bleu sombre : cobalt / rouge : oxygène). Droite : longueurs de liaison et angles caractéristiques.

Quelle que soit la géométrie adoptée par les complexes présentés ci-dessus, le ligand bapbpy se révèle singulièrement déformé, adoptant une structure en selle de cheval. En effet, les contraintes stériques existant entre les deux protons situés en position *ortho* des cycles pyridiniques terminaux empêchent l'existence d'une conformation parfaitement plane.

	α	β	γ	γ'
Angle dièdre	$[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{Ni}(\text{bapbpy})\text{Cl}_2]$	$[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{MeOH})\text{Br}]\text{Br}$	
α (A/A')	9.57°	14.60°	14.55°	
β (B/B')	53.05°	41.50°	46.93°	
γ (C/D)	24.69°	21.14°	21.79°	
γ' (C'/D)	21.52°	19.77°	19.01°	

Figure 79. Haut : Définition des différents plans A-D permettant de définir les angles dièdres α , β , γ et γ' . Bas : Tableau regroupant les angles de torsion mesurés pour les complexes $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Ni}(\text{bapbpy})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{MeOH})\text{Br}]\text{Br}$.

Les angles dièdres entre les plans formés par les différents cycles pyridiniques ont été définis dans la littérature¹⁸⁴ et sont indiqués en **Figure 79**, pour chacune des trois structures précédentes. L'angle de torsion α , caractérisant la rotation relative des deux cycles de la 2,2'-bipyridine (plans A et A'), est de l'ordre de 15° dans les complexes hexacoordinés et de 10° dans le complexe pentacoordiné. Cette dernière valeur est similaire à celle mesurée dans un complexe de cuivre analogue.¹⁸⁴ Au contraire, l'angle dièdre β qui caractérise l'écart à la planéité entre les deux cycles pyridiniques terminaux se révèle bien plus élevé dans **[Co(bapbpy)Cl]⁺** qu'il ne l'est dans les complexes hexacoordinés.

Les résultats des analyses élémentaires réalisées sur des échantillons non-cristallisés sont en relativement bon accord avec les structures déterminées. Dans la suite de ce chapitre, la notation retenue pour ces complexes sera donc celle de la structure cristallographique. N'ayant pas été en mesure de cristalliser le complexe préparé par la métallation du ligand bapbpy par $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nous avons décidé d'adopter la notation **[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂** dans laquelle les positions apicales sont occupées par deux molécules d'eau. Cette notation est en bon accord avec le résultat de l'analyse élémentaire (cf. partie expérimentale).

4. Caractérisations spectroscopiques et électrochimiques :

i. Caractérisation par spectroscopie RMN :

Les spectres RMN ¹H de ces complexes ont été enregistrés dans le DMF-d7 et le MeOD. La présence de centres métalliques paramagnétiques dans les complexes de cobalt(II) et de nickel(II) affecte grandement les spectres associés. En effet, le paramagnétisme est responsable d'un éclatement des signaux sur une large gamme de déplacements chimiques (0 - 100 ppm). En diminuant les temps de relaxation des protons voisins, le centre paramagnétique va également conduire à un élargissement des signaux, ne permettant plus la résolution des couplages.

Le spectre RMN du complexe **[Co(bapbpy)Cl]⁺**, typique du comportement de ces composés paramagnétiques, est présenté en **Figure 80**. La non-pertinence des intégrations, les valeurs inhabituelles de déplacements chimiques et l'absence de résolution des couplages rendent l'analyse de ces spectres délicate. Cependant, on remarquera que le nombre de signaux détectés est en accord avec la pseudo-symétrie C₂ observée dans ce complexe. Ainsi, le signal large et peu intense observé à 71.3 ppm dans le MeOD (et 83.7 ppm dans le DMF-d7) pourrait être attribué aux protons subissant l'influence la plus forte du paramagnétisme du centre métallique (**Figure 80**, étoile mauve). En considérant un paramagnétisme sphérique et en tenant compte de la distance des différents protons au centre métallique, il apparaît raisonnable que ce signal soit associé aux protons *ortho* de la pyridine terminale. En parallèle, des expériences de RMN à deux dimensions (COSY) ont été

réalisées afin de différencier les protons issus des cycles pyridiniques terminaux de ceux issus du motif bipyridine. Les mesures ont ainsi permis de distinguer deux réseaux de protons corrélés (**Figure 80**, étoiles orange et étoiles vertes). Malheureusement, le temps de relaxation des protons *ortho* étant particulièrement faible, leur corrélation avec l'un ou l'autre des réseaux n'a pas pu être détectée. Enfin, alors que le spectre enregistré dans le DMF-d7 présente 8 massifs, on n'en observe plus que 7 dans le MeOD. Cette disparition de massif peut être attribuée au processus d'échange H \leftrightarrow D d'une position protonable en solvant protique deutéré. Le pic disparu pourrait alors être attribué aux protons des amines secondaires du ligand bapbpy (**Figure 80**, étoile bleue).

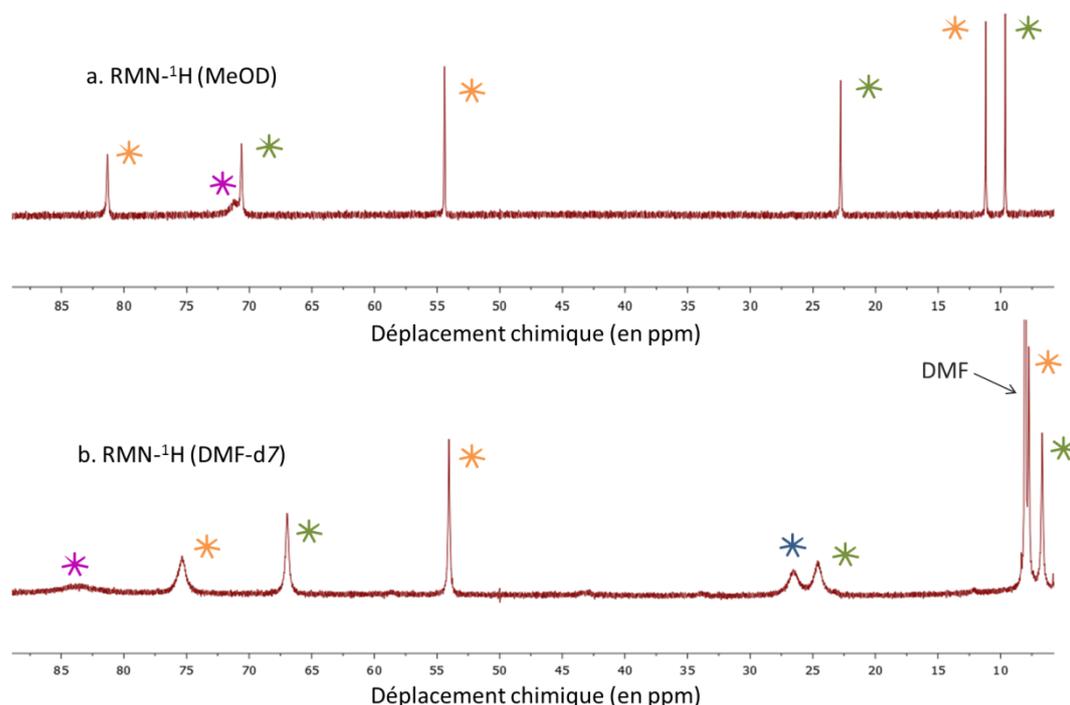


Figure 80. Spectres RMN ^1H du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]^+$, enregistré dans (a) MeOD et (b) DMF-d7. Le pic marqué d'une étoile mauve a été attribué aux protons en position *ortho* sur les pyridines terminales. Le pic marqué d'une étoile bleue a été attribué à l'amine secondaire. Les pics marqués d'étoiles orange ou vertes correspondent aux deux réseaux de protons corrélés identifiés.

ii. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-visible de l'ensemble des complexes ont été enregistrés en solution dans le méthanol (**Figure 81**). Les différentes transitions observées ont été attribuées par comparaison avec les données de la littérature.^{176,185}

Pour tous les complexes, la bande d'absorption intense observée entre 312 et 319 nm correspond à une transition centrée ligand de type $\pi\text{-}\pi^*$. De la même façon, la bande d'absorption large centrée autour de 375 nm, observée là aussi pour l'ensemble des complexes, est attribuée à un transfert de charge intra-ligand (ILCT).¹⁷⁶ Dans le cas des complexes de cobalt, un épaulement peu

intense est observé autour de 410 nm. Cette absorption supplémentaire a été attribuée à une transition centrée sur le métal de type d-d, associée au centre cobalt(II).¹⁸⁵

Composé	λ_{\max} (nm), [ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)]		
	Transition π - π^*	Transfert de charge intra-ligand	Transition d-d
[Co(bapbpy)Cl]Cl	312 [20220]	374 [9079]	407 [1493]
[Ni(bapbpy)Cl ₂]	318 [21484]	381 [9501]	/
[Zn(bapbpy)Cl]Cl	319 [24815]	382 [9446]	/
[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br	313 [19486]	374 [8774]	410 [1172]
[Co(bapbpy)(H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	312 [23817]	373 [10829]	408 [1610]

Tableau 14. Propriétés d'absorption dans la gamme UV-visible des complexes [Co(bapbpy)Cl]Cl, [Ni(bapbpy)Cl₂], [Zn(bapbpy)Cl]Cl, [Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br et [Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂.

L'ensemble des complexes révèle ainsi des caractéristiques assez similaires, la nature du centre métallique coordonné ou des ligands apicaux n'affectant que peu les propriétés d'absorption (Tableau 14).

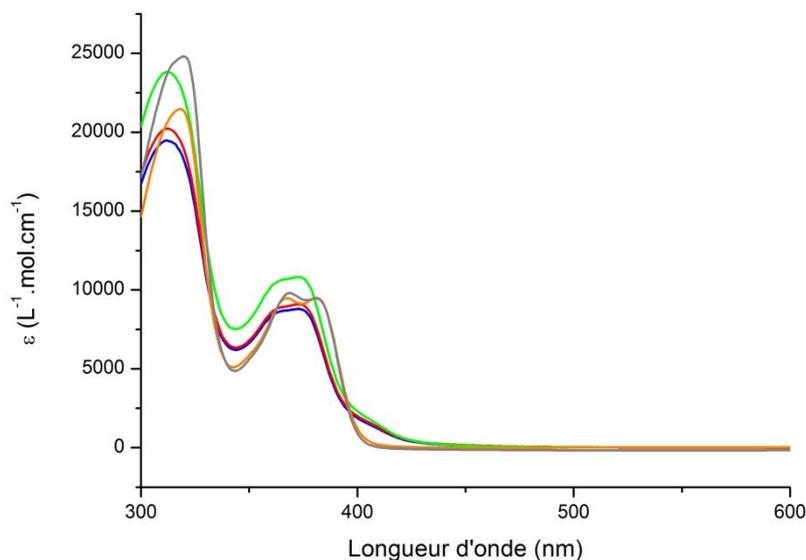


Figure 81. Spectres d'absorption UV-visible des complexes [Co(bapbpy)Cl]Cl (rouge), [Ni(bapbpy)Cl₂] (orange), [Zn(bapbpy)Cl]Cl (gris), [Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br (bleu) et [Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂ (vert) en solution dans le méthanol (5.0×10⁻⁵ M).

iii. Caractérisation électrochimique :

Les voltampérogrammes cycliques des complexes [Co(bapbpy)Cl]Cl, [Ni(bapbpy)Cl₂], [Zn(bapbpy)Cl]Cl, [Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br et [Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂ ont été enregistrés sur électrode de carbone vitreux dans le DMF sous atmosphère inerte. Les comportements

électrochimiques des complexes **[Co(bapbpy)Cl]Cl** et **[Zn(bapbpy)Cl]Cl**, caractéristiques de la série de composés sont présentés en **Figure 82**.

[Co(bapbpy)Cl]Cl présente une vague quasi-réversible à -0.11 V vs Fc⁺/Fc associée au processus Co^{III}/Co^{II}. L'écart entre le pic anodique et le pic cathodique ($\Delta E = E_{p_a} - E_{p_c} = 136$ mV) est supérieur à la valeur théorique de 60 mV, attendue pour un processus mono-électronique nernstien. Dans la littérature, ce comportement typique du couple Co^{III}/Co^{II} a été associé à un transfert électronique lent, dû à une réorganisation électronique importante lors du passage d'une espèce Co^{II} (d7 haut-spin) à une espèce Co^{III} (d6 bas-spin).⁷⁹ A plus bas potentiel, le complexe présente clairement deux systèmes électrochimiques distincts. Une première vague réversible est observée à -1.44 V vs Fc⁺/Fc et est associée au couple Co^{II}/Co^I. Cette fois-ci, l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique ($\Delta E = 76$ mV) est relativement proche de la valeur théorique attendue, dénotant un comportement nernstien. Un second processus, peu réversible, est également observé à -1.99 V vs Fc⁺/Fc. Ce processus est attribué à une réduction centrée sur le motif 2,2'-bipyridine du ligand bapbpy (bpy/bpy^{•-}), par comparaison avec le voltampérogramme du complexe **[Zn(bapbpy)Cl]Cl**, dont le centre métallique est électrochimiquement silencieux. En effet, **[Zn(bapbpy)Cl]Cl** ne présente qu'une seule vague réversible à -1.96 V vs Fc⁺/Fc ($\Delta E = 75$ mV), nécessairement associée à un processus électrochimique centré sur le ligand bapbpy.

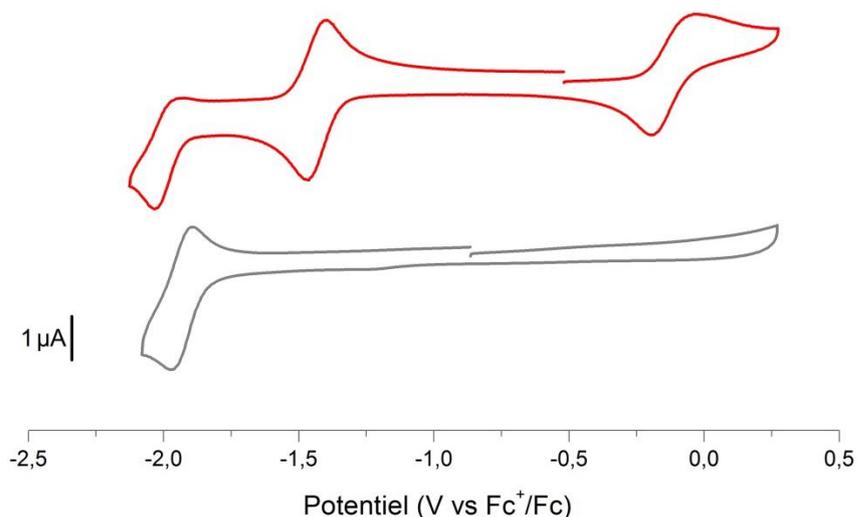


Figure 82. Voltampérogrammes cycliques des complexes **[Co(bapbpy)Cl]Cl** (rouge) et **[Zn(bapbpy)Cl]Cl** (gris), en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M *n*-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 50 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux.

Les potentiels des couples redox de l'ensemble des composés synthétisés sont présentés au **Tableau 15**. On peut noter que le potentiel du couple Co^{III}/Co^{II} est affecté de façon significative par la nature du ligand monodente coordonné au centre métallique. En effet, une diminution du caractère σ -donneur du ligand apical conduit à une augmentation du potentiel redox du couple. Le centre

métallique perdant en densité électronique, il devient d'autant plus difficile de l'oxyder. Dans une moindre mesure, le même phénomène est observé sur le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. La réduction centrée sur le ligand bapbpy semble, quant à elle, peu affectée par la nature du ligand apical. Dans le cas du complexe **[Ni(bapbpy)Cl₂]**, on observe deux processus réversibles nernstiens, associés au couple $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ à -1.29 V vs Fc^+/Fc ($\Delta E = 53$ mV) et au couple $\text{bpy}/\text{bpy}^{\bullet-}$ à -2.04 V vs Fc^+/Fc ($\Delta E = 59$ mV).

Composé	Potentiel $E_{1/2}$ (V vs Fc^+/Fc), [ΔE (mV)]		
	$\frac{1}{2} (E_{p_a} + E_{p_c})$ (bpy/bpy ^{•-})	$\frac{1}{2} (E_{p_a} + E_{p_c})$ (M ^{II} /M ^I)	$\frac{1}{2} (E_{p_a} + E_{p_c})$ (M ^{III} /M ^{II})
[Co(bapbpy)Cl]Cl	-1.99 [85]	-1.44 [76]	-0.11 [136]
[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br	-1.99 [58]	-1.39 [75]	-0.01 [150]
[Co(bapbpy)(H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	-1.99 [76]	-1.37 [73]	0.12 [135]
[Ni(bapbpy)Cl ₂]	-2.04 [59]	-1.29 [53]	/
[Zn(bapbpy)Cl]Cl	-1.96 [75]	/	/

Tableau 15. Propriétés électrochimiques des complexes **[Co(bapbpy)Cl]Cl**, **[Ni(bapbpy)Cl₂]**, **[Zn(bapbpy)Cl]Cl**, **[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br** et **[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂**, déterminées par voltampérométrie cyclique du complexe désiré en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M *n*-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 50 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux.

5. Activité électrocatalytique de réduction des protons :

Afin d'évaluer les propriétés électrocatalytiques des complexes **[Co(bapbpy)Cl]Cl**, **[Ni(bapbpy)Cl₂]**, **[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br** et **[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂**, il est nécessaire de réaliser les voltampérogrammes en présence de protons. La réalisation d'une étude électrocatalytique précise requiert cependant de maîtriser la quantité de substrat présent dans l'environnement du catalyseur. C'est pourquoi l'évaluation des propriétés électrocatalytiques de réduction des protons d'un complexe est souvent réalisée, dans un premier temps, en solvant organique aprotique. L'utilisation d'acides organiques aux constantes d'acidité connues dans ces conditions est alors privilégiée (*vide infra*), permettant ainsi le contrôle de la concentration en substrat dans le milieu réactionnel.

Dans un premier temps, nous avons donc évalué le comportement électrochimique des complexes **[Co(bapbpy)Cl]Cl**, **[Ni(bapbpy)Cl₂]**, **[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br** et **[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂** dans des solutions électrolytiques de DMF en présence d'une concentration croissante d'un acide organique, le tétrafluoroborate de *p*-cyanoanilinium (*p*CAH⁺). Les voltampérogrammes cycliques enregistrés en présence de 5 équivalents d'acide sont présentés en **Figure 83**.

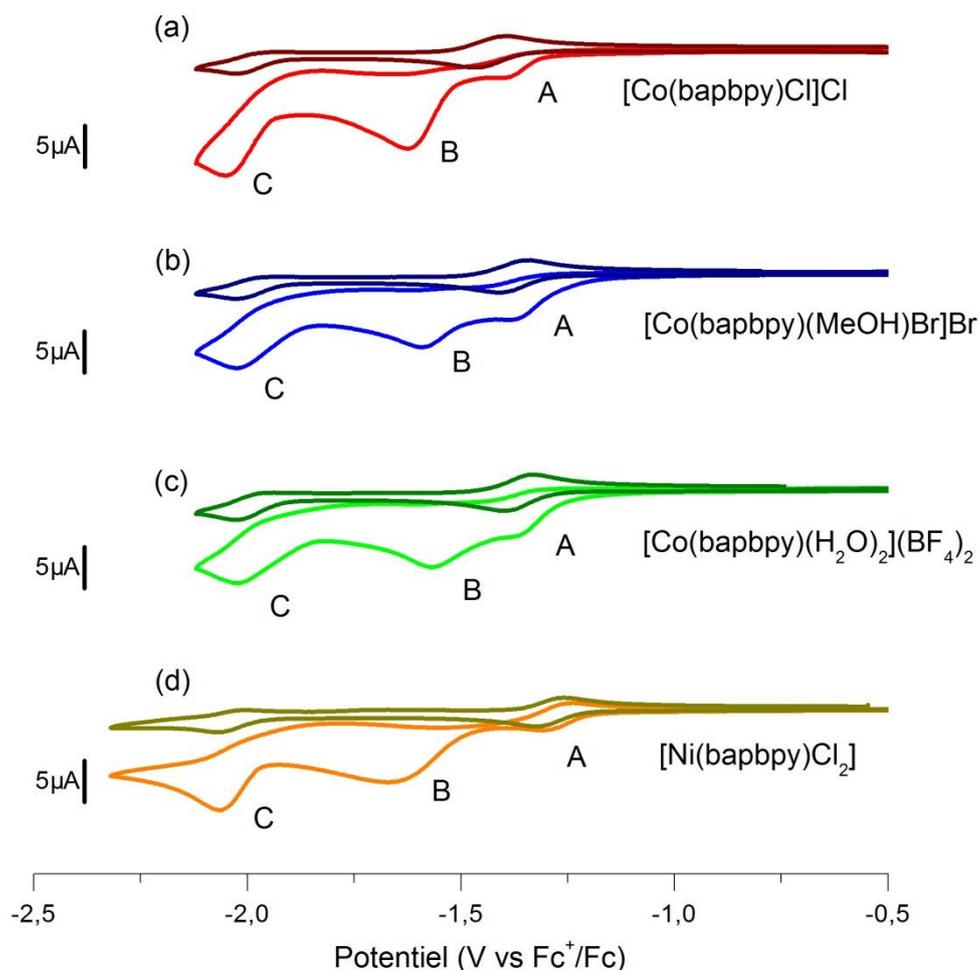


Figure 83. Voltampérommes cycliques des différents complexes **[Co(bapbpy)Cl]Cl** (a) en l'absence (rouge sombre) et en présence de 5 équivalents de $p\text{CAH}^+$ (rouge), **[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br** (b) en l'absence (bleu sombre) et en présence de 5 équivalents de $p\text{CAH}^+$ (bleu), **[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂** (c) en l'absence (vert sombre) et en présence de 5 équivalents de $p\text{CAH}^+$ (vert) et **[Ni(bapbpy)Cl₂]** (d) en l'absence (marron) et en présence de 5 équivalents de $p\text{CAH}^+$ (orange). Les voltampérommes ont été enregistrés en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux.

En présence de protons, on observe une modification importante de la forme des vagues observées sur les voltampérommes cycliques. Pour les complexes de cobalt, on observe ainsi la perte de réversibilité du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. Dans le cas des complexes **[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br** et **[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂**, cette irréversibilité s'accompagne d'une augmentation relativement importante du courant de réduction associé, avec des taux d'accroissement catalytique (i_p/i_p^0) de l'ordre de 2.3. Le taux d'accroissement catalytique est défini comme le ratio entre le courant de pic cathodique mesuré en présence de protons (i_p) et le courant de pic mono-électronique en l'absence de protons (i_p^0) à un potentiel donné. Dans le cas où la vague catalytique se développe à un potentiel où aucun couple redox n'est observé en l'absence d'acide, c'est le courant de pic mono-électronique mesuré pour le couple $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{I}}$ qui est utilisée. Dans le cas de **[Co(bapbpy)Cl]Cl**, cette augmentation du courant reste limitée à un taux d'accroissement catalytique de 1.6 environ. On peut également

noter l'apparition d'un nouveau processus électrochimique autour de -1,6 V vs Fc⁺/Fc, présentant une intensité bien supérieure à celle d'un processus mono-électronique avec des taux d'accroissement (i_p/i_p^0) compris entre 2.5 pour [Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂ et 5.4 pour [Co(bapbpy)Cl]Cl. Ce processus se développe à un potentiel ne correspondant à aucun couple redox identifié en l'absence d'acide. La nature des espèces impliquées dans ce nouveau processus sera discutée dans la suite de ce chapitre. Finalement, on observe une augmentation significative du courant au potentiel du couple bpy/bpy^{•-}.

Dans le cas du complexe de nickel [Ni(bapbpy)Cl₂], la réversibilité du couple Ni^{II}/Ni^I est maintenue en présence de 5 équivalents de pCAH⁺, au contraire des complexes de cobalt. De façon similaire, on voit apparaître un nouveau processus électrochimique autour de -1,65 V vs Fc⁺/Fc et un accroissement du courant cathodique associé au couple bpy/bpy^{•-}.

Composé	Taux d'accroissement catalytique (i_p/i_p^0)		
	E _C	E _B	E _A
[Co(bapbpy)Cl]Cl	5.1	5.4	1.6
[Ni(bapbpy)Cl ₂]	4.4	4.3	1.2
[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br	3.7	3.8	2.4
[Co(bapbpy)(H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	3.1	2.6	2.2

Tableau 16. Taux d'accroissement catalytiques calculés pour les complexes [Co(bapbpy)Cl]Cl, [Ni(bapbpy)Cl₂], [Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br et [Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂ dans le DMF (0.1 M *n*-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), en présence de 5 équivalents de protons (pCAH⁺).

Pour l'ensemble des complexes, des expériences d'électrolyses à potentiel contrôlé ont été réalisées, et couplées à une analyse GC de l'atmosphère réactionnelle (Tableau 17), confirmant ainsi la production d'hydrogène associée à l'élévation du courant mesuré en présence d'acide.

Composé	Electrolyse en présence de 100 mM p-CAH ⁺			
	E _B (V vs Fc ⁺ /Fc)	TON (ρ _F)	E _A (V vs Fc ⁺ /Fc)	TON (ρ _F)
[Co(bapbpy)Cl]Cl	-1.6	35 (72 %)	-1.3	4 (77 %)
[Ni(bapbpy)Cl ₂]	-1.7	17 (71 %)	/	/
[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br	-1.6	32 (68 %)	-1.3	4 (57 %)
[Co(bapbpy)(H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	-1.6	34 (63 %)	-1.3	<1 (-)

Tableau 17. Propriétés électrocatalytiques de réduction des protons des complexes [Co(bapbpy)Cl]Cl, [Ni(bapbpy)Cl₂], [Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br et [Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂ au cours d'une expérience d'électrolyse à potentiel contrôlé (8h) dans le DMF (0.1 M *n*-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), en présence de 100 mM de p-CAH⁺.

II. Etude de la réduction électrocatalytique des protons par [Co(bapbpy)Cl]Cl

1. Caractéristiques et sélection des acides organiques

Costentin, Savéant et coll. ont récemment démontré que le mécanisme suivi par un catalyseur de réduction des protons n'est pas une propriété intrinsèque du système catalytique.⁷³ En effet, différents mécanismes sont en compétition. Les conditions expérimentales dans lesquelles les catalyseurs sont évalués jouent un rôle central dans l'équilibre entre ces différents mécanismes. Ainsi, les concentrations relatives en catalyseur et en protons, la nature coordinante d'un solvant ou encore la force de l'acide utilisé, peuvent participer au passage d'un mécanisme à un autre. Lorsque des études mécanistiques sont réalisées en milieu organique, il est cependant intéressant de noter l'existence de phénomènes pouvant affecter de façon plus ou moins importante le cycle catalytique. Nous nous proposons de rappeler quelques généralités sur deux de ces phénomènes, généralement liés à des équilibres impliquant la base conjuguée de l'acide utilisé.

i. Homoconjugaison :

Malgré un contrôle précis de la concentration en acide, l'interprétation des études électrocatalytiques en solvant organique peut parfois s'avérer délicate. L'homoconjugaison des acides, par exemple, est un problème récurrent pouvant conduire à des difficultés d'interprétation quant à la nature des processus électrochimiques observés.¹⁸⁶ En effet, en solution dans des solvants organiques, certains acides (AH) sont capables de former des adduits stables (AHA⁻) avec leur base conjuguée (A⁻), selon l'équilibre (2) présenté à la **Figure 84**.

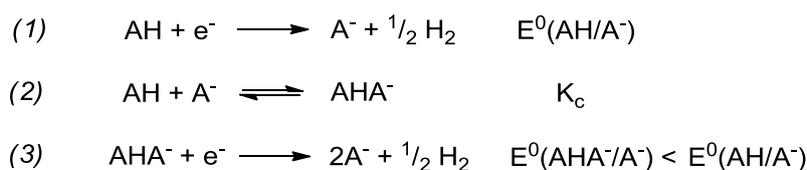


Figure 84. Réductions des acides et équilibre d'homoconjugaison pour un acide AH, en milieu organique.

Cet équilibre (K_c) conduit donc à la formation de l'espèce homoconjuguée AHA⁻, dans laquelle le proton est stabilisé via l'établissement de liaisons hydrogènes. La faible disponibilité du proton qui en résulte participe à la diminution de la force de l'acide dans sa forme homoconjuguée. Ce phénomène est particulièrement courant dans un solvant comme l'acétonitrile, et peut avoir lieu dans une moindre mesure dans le DMF.¹⁸⁶ Il en résulte donc la coexistence de deux acides de force différente dans le milieu (**Figure 84**, équilibres (1) et (3)), pouvant conduire à des voltampérogrammes complexes, dont l'analyse peut se révéler délicate. Dans la littérature, il existe des tables qui regroupent de nombreuses valeurs de pKa pour une variété large d'acides en solvant

organique. Bien que ces tables soient abondamment documentées dans l'acétonitrile, le DMF ou le DMSO, elles ne tiennent généralement pas compte des phénomènes d'homoconjugaison. S'il est bien connu que l'acide tétrafluoroborique (HBF_4) et le tétrafluoroborate de triéthylammonium (HNEt_3BF_4) sont des acides dont l'homoconjugaison est négligeable dans le DMF, la capacité de l'acide trifluoroacétique (TFA) et du tétrafluoroborate de *p*-cyanoanilinium ($p\text{-CAH}^+$) à former ce type d'adduit dans ce solvant n'est pas documentée dans la littérature.

ii. Processus d'échange de ligand :

Au fur et à mesure du déroulement du processus électrocatalytique, on observe une augmentation progressive de la concentration en base conjuguée à proximité de l'électrode. Cette base conjuguée constitue un ligand potentiel du catalyseur au cours des cycles catalytiques. Ainsi, Chang et coll. ont récemment démontré le rôle joué par la coordination d'un ligand acétate au niveau du centre Co^{II} d'un complexe polypyridinique, lorsque l'acide acétique est utilisé comme source de protons.¹⁸⁷ On parle d'anation lorsque le ligand se coordonnant au centre métallique est un anion. Ce processus d'échange ou d'introduction d'un ligand peut conduire à l'apparition de couples redox supplémentaires. Un dédoublement des vagues électrochimiques concernées est alors généralement observé.

iii. Acides sélectionnés pour l'étude :

Dans ce cadre, nous avons souhaité évaluer l'effet de la force de l'acide utilisé comme source de protons sur le mécanisme suivi par $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$. Cinq acides ont ainsi été retenus pour réaliser l'étude de la réduction électrocatalytique des protons par $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ et sont présentés en **Tableau 18**. Ces acides ont été regroupés en trois catégories de force croissante dans le DMF : les acides relativement forts (acide tétrafluoroborique et tétrafluoroborate de *p*-cyanoanilinium), les acides médians (acide trifluoroacétique) et les acides faibles (tétrafluoroborate de triéthylammonium et acide acétique).

Deux acides relativement forts dans le DMF ont été retenus pour cette étude électrocatalytique. Le premier, l'acide tétrafluoroborique (HBF_4), présente un pK_a de 3.4 dans le DMF avec l'avantage d'offrir une base conjuguée faiblement coordinante et ne donnant pas lieu à des processus d'homoconjugaison. Bien que le pK_a du second acide utilisé, le tétrafluoroborate de *p*-cyanoanilinium ($p\text{-CAH}^+$), ne soit pas connu dans le DMF, son acidité est comparable à celle de HBF_4 . En effet, l'étude de sa réduction réversible sur platine nous a permis de déterminer un potentiel $E^0 = -0.83 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, similaire à celui de HBF_4 . L'acide trifluoroacétique (TFA) présente, quant à lui, un pK_a de 6.0 dans le DMF ce qui en fait un acide à l'acidité médiane dans ce solvant. Sa capacité à réaliser

un équilibre d'homoconjugaison dans le DMF n'est pas documentée dans la littérature, même s'il est bien connu que cet acide présente une tendance importante à s'homoconjuguer dans l'acétonitrile ($\log_{10}K_c = 3.9$). Enfin, nous avons retenu deux acides particulièrement faibles dans le DMF. Le premier, le tétrafluoroborate de triéthylammonium (NEt_3HBF_4), présente un pKa de 9.3 dans le DMF avec l'avantage d'offrir une base conjuguée incapable d'homoconjugaison.¹⁸⁶ Le second, l'acide acétique (CH_3COOH) présente un pKa encore plus élevé (pKa = 13.5), mais est connu pour sa capacité à s'homoconjuguer dans le DMF.¹⁸⁶

Acide	pKa	$\log_{10}K_c$	$E^\circ_{100\text{mM}}$ (V vs Fc^+/Fc)
CH_3COOH	13.5 ^a	2 ^a	-1.40 ^a
HNEt_3^+	9.2 ^a	$-\infty^a$	-1.15 ^a
CF_3COOH	6 ^b	< 3.9 ^{a,d}	-0.95 ^b
$p\text{CAH}^+$	/	< 0.6 ^{a,d}	-0.83 ^c
HBF_4	3.4 ^a	$-\infty^a$	-0.80 ^a

a- d'après la référence¹⁸⁶

b- d'après la référence¹⁸⁸

c- déterminé dans le contexte de ce travail (Annexe)

d- considérant que le processus d'homoconjugation est moins développé dans le DMF que dans MeCN

Tableau 18. Propriétés des acides sélectionnés dans le DMF.

L'ensemble de notre étude électrocatalytique est réalisée par voltampérométrie cyclique, en présence de concentration croissante de ces différents acides. La nature des processus électrochimiques mis en œuvre est ensuite analysée par différentes méthodes et discutée. Lorsque cela est possible, nous avons également essayé de mettre en évidence l'existence des processus secondaires (homoconjugaison et échange de ligand) affectant la forme des voltampérogrammes cycliques enregistrés.

2. Résultats des études par voltampérométrie cyclique :

i. Acides relativement forts : HBF_4 et $p\text{-CAH}^+$

Les voltampérogrammes cycliques enregistrés en présence d'une concentration croissante d'acide sont présentés en **Figure 85** (HBF_4) et en **Figure 86** ($p\text{-CAH}^+$). Quel que soit l'acide utilisé ici, on peut clairement identifier trois processus électrochimiques notés A, B et C. On observe tout d'abord la perte progressive de la réversibilité du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ au fur et à mesure des ajouts d'acide. Ce premier processus, noté A et se développant initialement à -1.45 V vs Fc^+/Fc , s'accompagne dans les deux cas d'un léger déplacement du potentiel de pic vers des valeurs plus positives et d'une augmentation modeste du courant associé à la réduction (*vide infra*). Un second processus, noté B et se situant autour de -1.70 V vs Fc^+/Fc , se développe sur un nouveau couple

redox. Cette vague, dont l'intensité dépend de la concentration en acide ajouté dans le milieu, est dédoublée dans le cas de p -CAH⁺. Enfin, un troisième processus, noté C, se caractérise par une augmentation progressive du courant de réduction associé à la réduction centrée sur le ligand à -2.20 V vs Fc⁺/Fc. Une nouvelle fois, cette vague se révèle mal résolue dans le cas de l'addition de p -CAH⁺ avec un épaulement au pied de la vague. Quel que soit l'acide utilisé ici, les valeurs de courant atteintes se révèlent similaires, en accord avec les valeurs de potentiel de réduction directe relativement proches de ces deux acides à l'électrode (**Tableau 18**). Les électrolyses à potentiel contrôlé réalisées au niveau des différents processus observés à -1.35 (A), et -1.65 (B) V vs Fc⁺/Fc confirment que ces vagues sont associées à une activité catalytique modérée de production d'hydrogène.

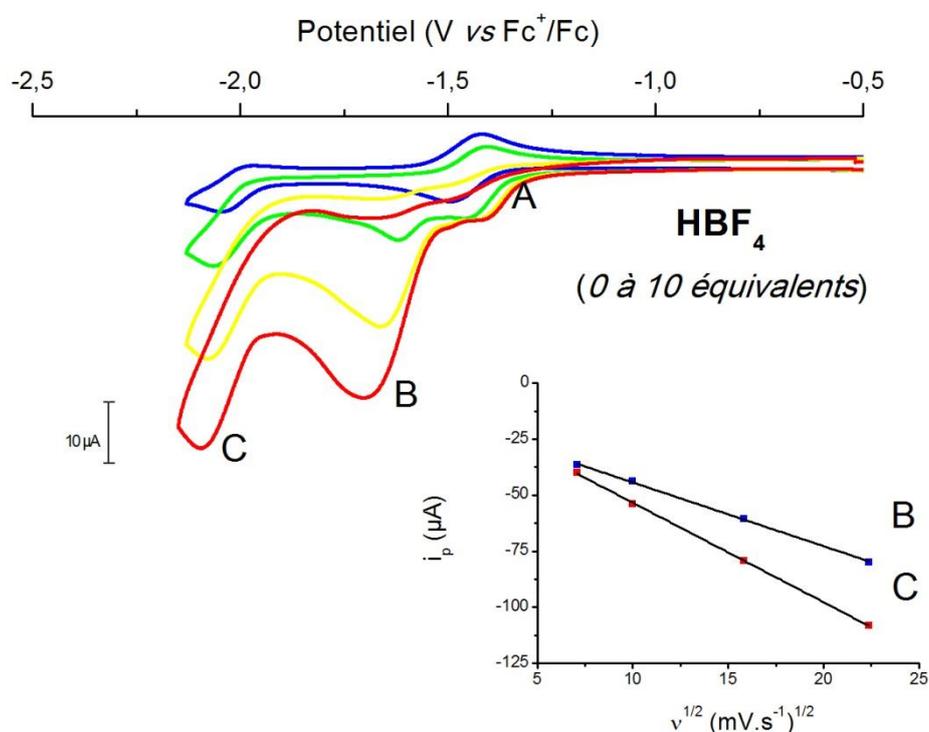


Figure 85. Voltampérommes cycliques du complexe [Co(bapbpy)Cl]Cl en l'absence d'acide (bleu) et en présence de : 2 (vert), 6 (jaune) ou 10 (rouge) équivalents de HBF₄. Les voltampérommes ont été enregistrés en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M n -Bu₄NBF₄ comme électrolyte support) sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux. *Insert* : Évolution du courant catalytique à 10 équivalents de HBF₄ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour la vague catalytique B (bleu, R² = 0.999) et la vague C (rouge, R² = 0.999).

La nature du processus associé à chacune des vagues observées doit cependant encore être établie. Nous proposons ici une analyse rapide, permettant le développement d'une première hypothèse de travail qui sera étudiée plus avant par la suite. Dès lors, il apparaît important de déterminer l'origine de la vague catalytique se développant à -1.7 V vs Fc⁺/Fc. Le développement d'une vague catalytique à ce potentiel implique qu'un nouveau couple redox est impliqué dans le cycle catalytique. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que ce nouveau couple redox n'est

observé qu'en présence d'acides relativement forts (*vide infra*). Ces résultats semblent ainsi en faveur de la formation d'un hydrure de Co^{III} ($\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$) par la protonation de l'espèce Co^{I} électrogénérée à $-1.40\text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. Ce serait donc la réduction de cet $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ en $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$ à $-1.70\text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ qui serait à l'origine de la vague catalytique observée. Des travaux récents de Dubois et coll. sur des complexes de cobalt à ligand phosphine, combinant étude électrocatalytique et calculs DFT, proposent des conclusions similaires.^{71,72,189}

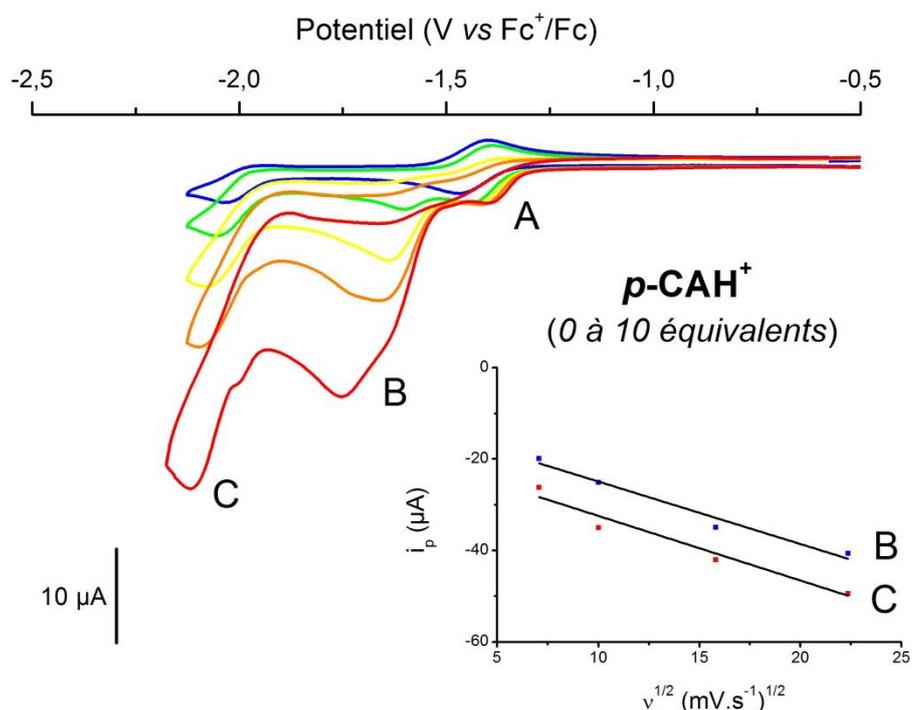


Figure 86. Voltampérométries cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en l'absence d'acide (bleu) et en présence de : 1 (vert), 3 (jaune), 5 (orange) ou 10 (rouge) équivalents de $p\text{-CAH}^+$. Les voltampérométries ont été enregistrées en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Électrode de travail : carbone vitreux. *Insert* : Évolution du courant catalytique à 10 équivalents de $p\text{-CAH}^+$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour la vague catalytique B (bleu, $R^2 = 0.962$) et la vague C (rouge, $R^2 = 0.941$).

Afin de comprendre l'origine du dédoublement observé sur la vague électrocatalytique B lorsque des quantités croissantes de $p\text{-CAH}^+$ sont ajoutées au milieu, nous avons étudié l'influence que pouvait avoir l'ajout d'un large excès de la base conjuguée de cet acide sur l'allure des voltampérométries. En effet, l'ajout d'une quantité importante de la base conjuguée peut affecter les équilibres à l'œuvre de deux façons différentes. D'une part, en favorisant l'homoconjugaison de l'acide utilisé, elle permet de réduire l'acidité du système en déplaçant l'équilibre vers la forme homoconjuguée de cet acide (**Figure 84**, équilibre (3)). Par ailleurs, en introduisant une forte concentration de sa base conjuguée, ligand potentiel du centre métallique, les processus d'échange de ligand sur le catalyseur peuvent être favorisés. La **Figure 87** présente les voltampérométries cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ au fur et à mesure des ajouts d'une quantité croissante de $p\text{-CAH}^+$ dans le DMF, en présence d'un large excès de $p\text{-cyanoaniline}$ (100 équivalents), sa base

conjuguée. On peut noter que les courants cathodiques associés aux deux vagues catalytiques sont sensiblement les mêmes qu'en l'absence de la base conjuguée (**Figure 86**). Les positions et intensités maximales des vagues catalytiques étant inchangées, il paraît peu probable que l'acidité du milieu soit affectée et on peut donc, *a priori*, exclure tout effet lié à l'homoconjugaison de $p\text{-CAH}^+$. Ce résultat semble en accord avec les données de la littérature, les sels de p -cyanoanilinium n'étant que faiblement homoconjugués dans l'acétonitrile.¹⁸⁶

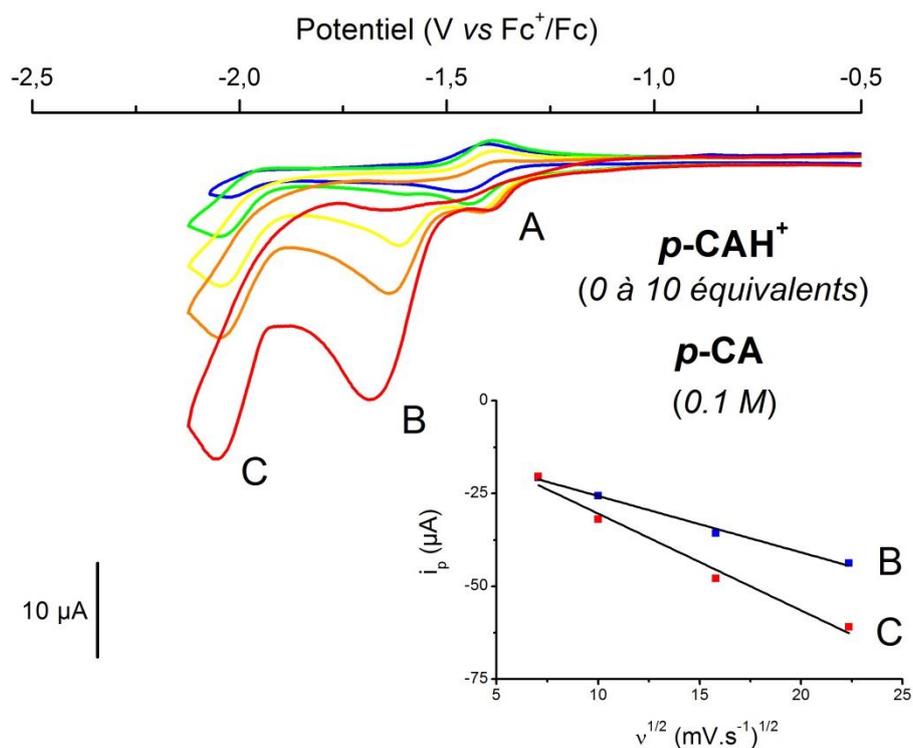


Figure 87. Voltampérométries cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en l'absence d'acide (bleu) et en présence de : 1 (vert), 3 (jaune), 5 (orange) ou 10 (rouge) équivalents de $p\text{-CAH}^+$. Les voltampérométries ont été enregistrées en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support), en présence de 0.1 M de p -cyanoaniline ($p\text{-CA}$), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Électrode de travail : carbone vitreux. *Insert* : Évolution du courant catalytique à 10 équivalents de $p\text{-CAH}^+$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour la vague catalytique B (bleu, $R^2 = 0.990$) et la vague C (rouge, $R^2 = 0.975$).

Cependant, la forme des vagues catalytiques B et C subit un changement relativement important. En effet, le dédoublement précédemment observé en l'absence de la base conjuguée n'est plus visible. Ce résultat semble indiquer que le cycle catalytique opère désormais à partir d'une seule espèce dans ces conditions. Dans ce contexte, on peut envisager un processus d'échange du ligand coordonné au centre métallique par la base conjuguée du $p\text{-CAH}^+$. Afin de déterminer l'état du centre métallique au moment de la coordination, nous avons enregistré la voltampérométrie cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en présence d'un large excès de p -cyanoaniline (**Figure 88**). Les potentiels des couples $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ y apparaissent inchangés, ce qui nous a permis d'exclure la coordination de la p -cyanoaniline sur le centre Co^{II} . En effet, La coordination d'un

nouveau ligand au niveau du centre métallique est généralement à l'origine d'une modification importante des potentiels associés à ce centre.^{102,187} Des calculs DFT réalisés sur des systèmes relativement proches semblent, quant à eux, exclure que cet échange de ligand puisse avoir lieu sur un hydrure de cobalt(II), ce type de composé adoptant préférentiellement une géométrie pentacoordinée.⁷⁰ Dans ce cadre, nous proposons que l'échange de ligand ait lieu au niveau de l'intermédiaire $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$, affectant ainsi la vague catalytique se développant sur le couple $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}/\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$ et conduisant à son dédoublement (**Figure 86**). En effet, dans ces conditions deux hydrures de cobalt coexistent, se différenciant uniquement par leur sphère de coordination : $\text{L-Co}^{\text{III}}\text{-H}$ et $\text{L-Co}^{\text{III}}(\textit{p}\text{-CA})\text{-H}$. L'ajout d'un large excès de la base conjuguée du $\textit{p}\text{-CAH}^+$ permettrait ainsi de déplacer l'équilibre en faveur de la forme échangée $\text{L-Co}^{\text{III}}(\textit{p}\text{-CA})\text{-H}$, conduisant à une vague catalytique unique (**Figure 87**).

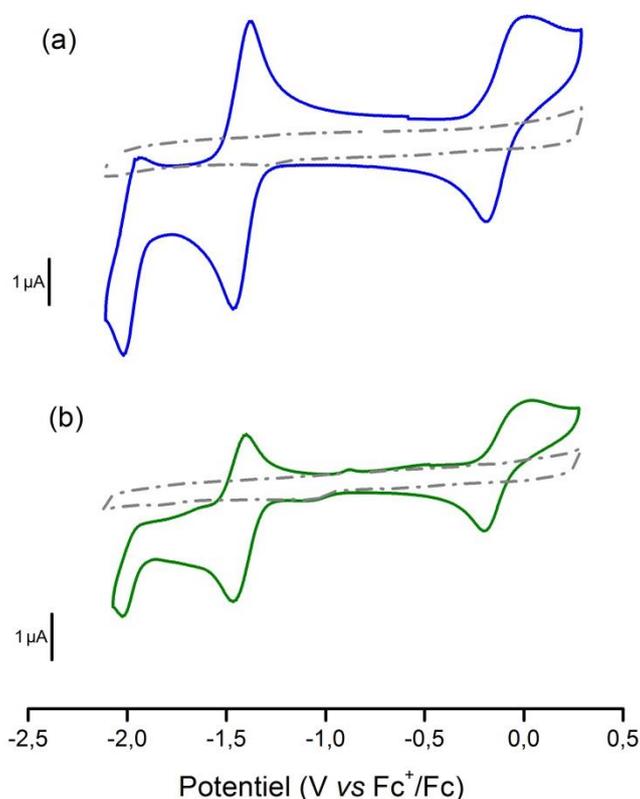


Figure 88. Voltampérogrammes cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en l'absence de $\textit{p}\text{-CA}$ (a, bleu) et en présence de 100 équivalents de $\textit{p}\text{-CA}$ (b, vert). Les voltampérogrammes ont été enregistrés en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Électrode de travail : carbone vitreux.

La stabilité des catalyseurs moléculaires de réduction de protons en conditions électrocatalytiques est un problème qui a souvent été soulevé dans la littérature. En effet, la formation de nanoparticules métalliques issues de leur dégradation à la surface des électrodes a souvent été mise en évidence en conditions acides.¹⁹⁰⁻¹⁹³ Ces particules sont généralement catalytiquement actives pour la réduction des protons en H_2 et conduisent donc à une mauvaise

interprétation de l'activité réelle du catalyseur moléculaire. Dans ce cadre, il est intéressant de noter que les deux vagues catalytiques principales (B et C) se trouvent en régime diffusif. En effet, pour chacune de ces deux vagues on observe une dépendance linéaire du courant catalytique à la racine carrée de la vitesse de balayage (**Figure 85** et **Figure 86**, encarts). Ce comportement semble en faveur d'un maintien de l'intégrité moléculaire du catalyseur en solution à l'échelle de temps de la voltampérométrie cyclique. Par ailleurs, l'ensemble de nos électrolyses est réalisé sur nappe de mercure, ce qui permet d'exclure que l'activité catalytique provienne de nanoparticules métalliques.

ii. Acide de force médiane : TFA

Les voltampérogrammes cycliques enregistrés en présence d'une concentration croissante de TFA sont présentés en **Figure 89**. Quatre processus électrochimiques notés A, B₁, B₂ et C sont identifiés. Comme dans le cas des acides relativement forts, on observe tout d'abord la perte progressive de la réversibilité du couple Co^{II}/Co^I au fur et à mesure des ajouts d'acide. On peut également noter un léger décalage vers des valeurs de potentiels plus positives de ce processus A au fur et à mesure des ajouts d'acide, ainsi qu'une légère augmentation du courant associé à la réduction.

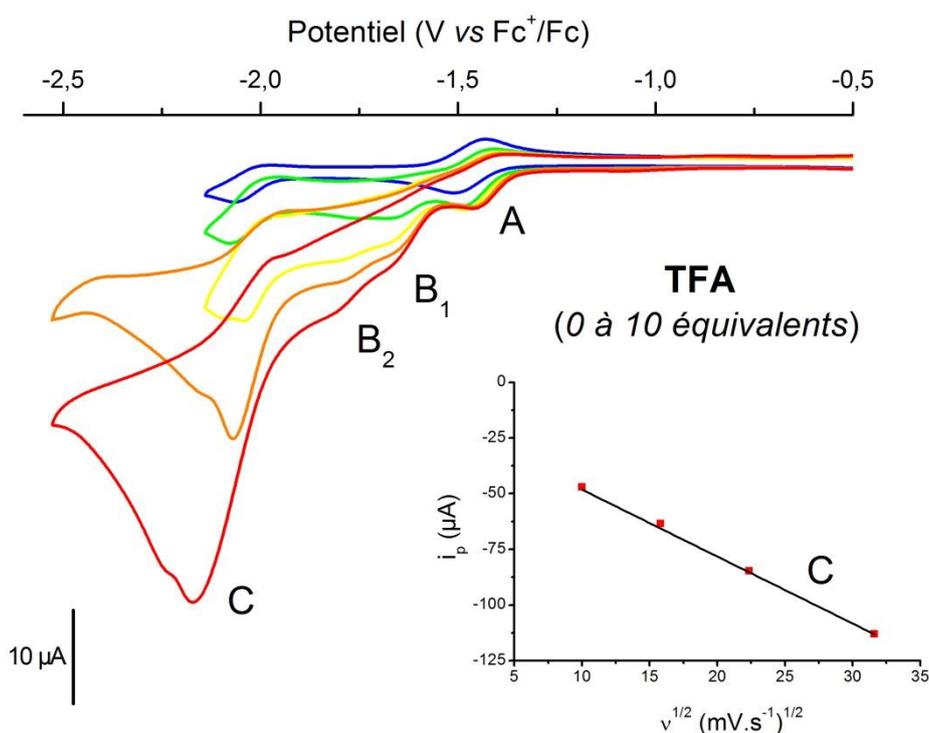


Figure 89. Voltampérogrammes cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en l'absence d'acide (bleu) et en présence de : 1 (vert), 3 (jaune), 5 (orange) ou 10 (rouge) équivalents de TFA. Les voltampérogrammes ont été enregistrés en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 100 mV.s^{-1} . Électrode de travail : carbone vitreux. *Insert* : Évolution du courant catalytique à 10 équivalents de TFA en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour la vague C (rouge, $R^2 = 0.999$).

On observe ensuite l'apparition de deux réductions irréversibles, notées B1 et B2 (respectivement à -1.66 et -1.80 V vs Fc^+/Fc). Ces vagues se développent sur de nouveaux couples et présentent une dépendance de leur intensité à la concentration en acide présent dans le milieu. Enfin, un troisième processus, noté C et caractérisé par l'augmentation progressive du courant de réduction associé à la réduction centrée sur le ligand, est observé autour de -2.20 V vs Fc^+/Fc . Les valeurs de courant atteintes pour les vagues B₁ et B₂ sont près de quatre fois inférieures à ce qui est mesuré en présence de HBF_4 . Au contraire, l'intensité de la vague C se révèle très similaire à celle atteinte en présence de HBF_4 . L'allure de ces voltampérogrammes se révèle particulièrement délicate à analyser dans le détail. Le dédoublement et la diminution importante de l'intensité de la vague B, observée dans le cas des acides relativement forts, semble ici donner naissance aux deux processus B₁ et B₂. Comme dans le cas de $p\text{-CAH}^+$, ce dédoublement pourrait être associé à un processus de coordination de la base conjuguée au centre métallique dans son état $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$. Dans ce cadre, nous avons une nouvelle fois évalué l'influence de l'ajout d'un large excès de la base conjuguée sur l'allure des voltampérogrammes présentés précédemment.

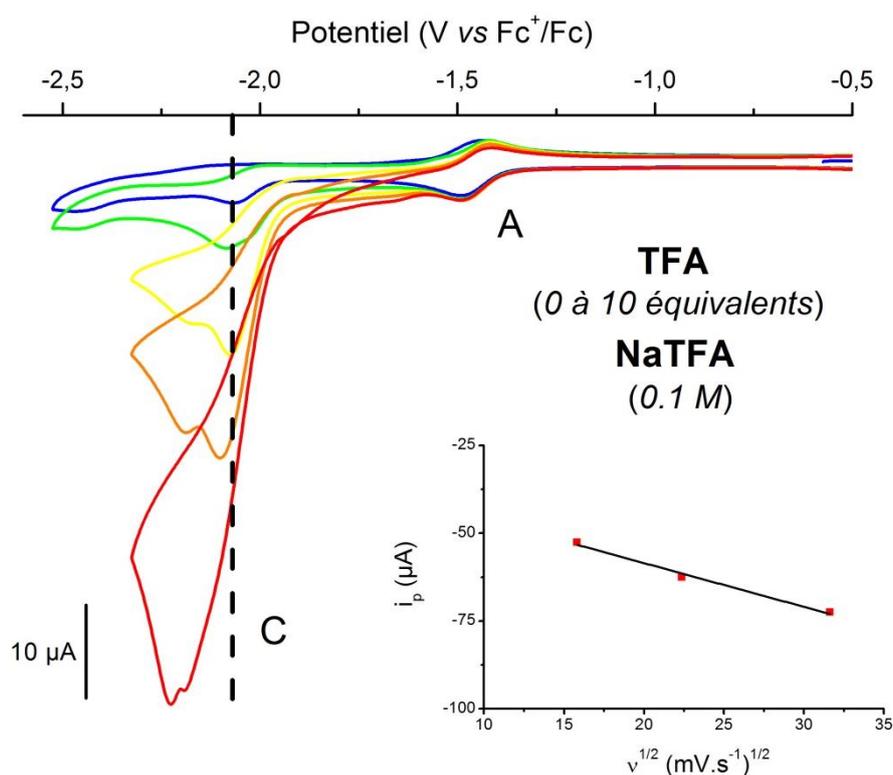


Figure 90. Voltampérogrammes cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en l'absence d'acide (bleu) et en présence de : 1 (vert), 3 (jaune), 5 (orange) ou 10 (rouge) équivalents de TFA. Les voltampérogrammes ont été enregistrés en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support), en présence de 0.1 M de trifluoroacétate de sodium, sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Électrode de travail : carbone vitreux. *Insert* : Évolution du courant catalytique à 10 équivalents de TFA en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour la vague C (rouge, $R^2 = 0.980$).

La **Figure 90** présente les voltampérogrammes cycliques obtenus au fur et à mesure des ajouts d'une quantité croissante de TFA en présence d'un large excès (100 équivalents) de

trifluoroacétate de sodium (NaTFA), sa base conjuguée. On remarque immédiatement une modification significative de la forme des vagues observées, en comparaison aux mêmes voltampérogrammes enregistrés en l'absence de la base conjuguée (**Figure 89**). En effet, on observe le retour à la réversibilité du processus A, associé au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ et la disparition des deux processus de réduction irréversibles B_1 et B_2 précédemment observés à -1.66 et -1.80 V vs Fc^+/Fc . La vague électrocatalytique de production d'hydrogène se développe donc désormais exclusivement sur le processus centré sur le ligand. Il semble donc probable que l'acidité du milieu ne soit désormais plus suffisante pour réaliser la protonation de l'espèce Co^{I} électrogénérée et ainsi former l'hydrure $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$. Ces résultats semblent indiquer clairement une diminution de la force de l'acide utilisé, et donc le probable passage à la forme homoconjuguée du TFA. Il s'agit de la première mise en évidence de l'homoconjugaison de cet acide dans le DMF.

iii. Acides faibles : HNEt_3^+ et CH_3COOH

Les voltampérogrammes cycliques enregistrés en présence d'une concentration croissante d'acide sont présentés en **Figure 91** (NEt_3H^+) et en **Figure 92** (CH_3COOH). Quel que soit l'acide utilisé ici, seuls deux processus électrochimiques, notés A et C, peuvent être identifiés.

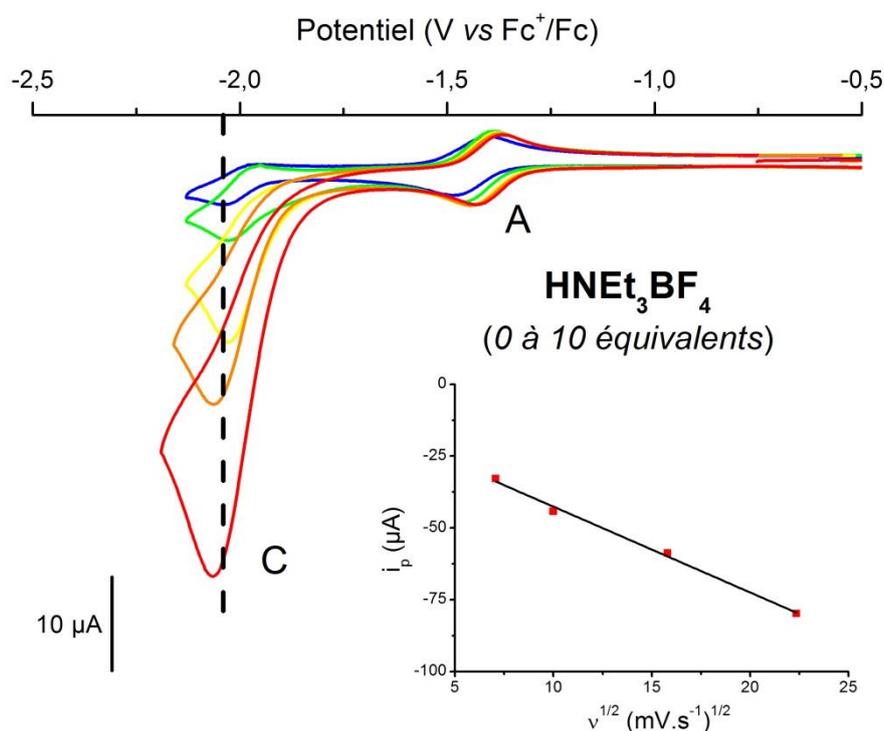


Figure 91. Voltampérogrammes cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en l'absence d'acide (bleu) et en présence de : 1 (vert), 3 (jaune), 5 (orange) ou 10 (rouge) équivalents de triéthylammonium tétrafluoroborate. Les voltampérogrammes ont été enregistrés en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Électrode de travail : carbone vitreux. *Insert* : Évolution du courant catalytique à 10 équivalents de HNEt_3BF_4 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour la vague C (rouge, $R^2 = 0.994$).

Dans un premier temps, on peut noter le maintien de la réversibilité de la vague associée au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ au fur et à mesure des ajouts d'acide, au contraire de ce qui est observé en présence d'acides plus forts. Ce premier processus, noté A, se développe initialement autour de $-1.45 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. Il est intéressant de noter que la position de cette vague semble dépendante de la concentration en acide dans le milieu dans le cas de HNEt_3BF_4 . En effet, on observe un déplacement du potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ vers des potentiels plus positifs, lorsque la concentration en acide est augmentée. Au contraire, en présence d'acide acétique, le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ n'est pas affecté. Ce comportement caractéristique sera discuté dans la suite de ce chapitre. Au cours d'un second processus, noté C et se développant sur la réduction centrée sur le ligand bapbpy à environ $-2.10 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, on peut observer une augmentation constante du courant lorsque des quantités croissantes d'acides sont ajoutés. Ce phénomène est particulièrement marqué avec NEt_3H^+ . En effet, les valeurs de courant atteintes en présence de NEt_3H^+ se révèlent très semblables à celles atteintes lorsque du TFA est ajouté en présence d'un large excès de sa base conjuguée. Par ailleurs, on remarquera que le potentiel d'amorçage de la vague catalytique (*onset potential*) se déplace vers des valeurs de potentiels plus positives au fur et à mesure des ajouts d'acide. Au contraire, dans le cas de l'acide acétique, les ajouts d'acide ne conduisent qu'à une élévation très modeste du courant associé au couple $\text{bpy}/\text{bpy}^{\bullet-}$. Pour les deux acides, une électrolyse à potentiel contrôlé réalisée au niveau du second processus (C) confirme que cette vague est bien associée à une activité de production catalytique d'hydrogène.

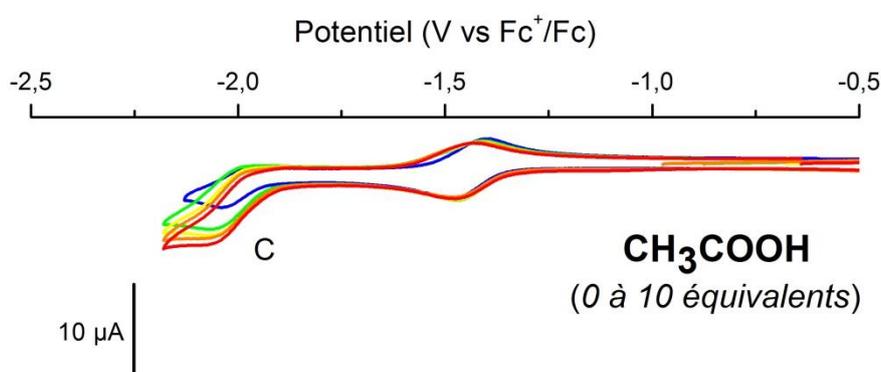


Figure 92. Voltampérogrammes cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en l'absence d'acide (bleu) et en présence de : 1 (vert), 3 (jaune), 5 (orange) ou 10 (rouge) équivalents d'acide acétique. Les voltampérogrammes ont été enregistrés en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Électrode de travail : carbone vitreux.

Les résultats très différents obtenus avec les cinq acides sélectionnés démontrent que les caractéristiques propres à un acide (force, capacité à s'homoconjuguier dans le solvant d'étude, nature coordinante de sa base conjuguée...) constituent autant d'éléments pouvant influencer la nature des espèces générées en solution, au cours de la réduction électrocatalytique des protons en

hydrogène. Les propriétés de ces différentes espèces sont des paramètres majeurs de la compréhension des mécanismes mis en œuvre. Ainsi, les pKa, les potentiels de réduction ou encore les constantes cinétiques associées aux réactions dans lesquelles ces espèces sont impliquées permettent de mieux comprendre les équilibres qui existent entre les différents chemins réactionnels.

3. Processus de transfert d'électron couplé à un transfert de proton

i. Rappels :

Les processus de transfert d'électrons conduisent à des variations de la charge totale des espèces considérées. Cette modification induit généralement un changement important des propriétés de la molécule. Ainsi, la forme réduite d'une espèce électro-active, plus riche en électron, se révèle être une meilleure base. Au contraire, sa forme oxydée se comportera comme un meilleur acide. Il n'est donc pas rare qu'un transfert d'électron soit accompagné d'une réaction acido-basique. Ces couplages entre transferts de protons et transferts d'électrons existent dans de nombreux systèmes, naturels ou non. Ils sont généralement mis en évidence grâce à la construction de diagrammes de Pourbaix, décrivant les relations à l'équilibre entre potentiels redox et pH. La nature séquentielle ou concertée de ces transferts de protons couplés à des transferts d'électrons (PCET – *Proton-Coupled Electron Transfer*) est l'objet de nombreuses discussions dans la littérature et demeure généralement délicate à démontrer. D'un point de vue électrochimique, les PCET séquentiels, au cours desquels le transfert de proton est induit par la réduction ou l'oxydation de l'espèce électro-active à l'électrode, sont les plus couramment mis en évidence. En effet, ces processus peuvent être vu comme un mécanisme électrochimique de type EC.¹⁹⁴

Au cours de ce mécanisme de type EC, une réaction chimique de protonation (C) est consécutive à un transfert d'électron à l'électrode (E), selon le mécanisme présenté en **Figure 93**. L'allure des voltampérogrammes cycliques associés à ce type de mécanisme a été abondamment étudiée dans la littérature.¹⁹⁴ En considérant que le transfert d'électron à l'électrode est cinétiquement non-limitant, seule l'étape de protonation est en mesure d'affecter la réponse électrochimique du système. La compétition entre cette réaction et les processus de diffusion est à l'origine de différents régimes qui ont été décrits de manière exhaustive.¹⁹⁴ Il apparaît alors que la constante d'équilibre K, associée à la réaction de protonation, joue un rôle important dans le passage d'un régime à un autre.¹⁹⁴ En effet, pour des équilibres peu déplacés en faveur de l'espèce protonée (K petit), on observe que la forme et l'intensité de la vague associée au couple A/B sont peu affectées. Le potentiel de demi-vague associé à ce processus redox présente cependant une

dépendance au logarithme de la concentration en proton dans le milieu avec une pente de 59 mV.dec⁻¹.

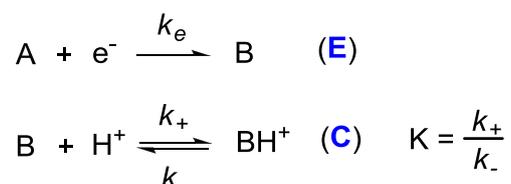


Figure 93. Adaptation du mécanisme électrochimique de type EC.

Au contraire, pour des équilibres très déplacés en faveur de l'espèce protonée (K grand), on peut observer une perte de la réversibilité associée au couple A/B. Cette irréversibilité s'accompagne d'une légère augmentation de l'intensité d'un facteur 1.112 associée à la réduction.¹⁹⁴ Enfin, le potentiel de pic associé à ce processus irréversible présente désormais une dépendance au logarithme de la concentration en proton dans le milieu avec une pente de 29 mV.dec⁻¹. Dans ce dernier cas, la constante cinétique associée à l'étape de protonation (k₊) peut être déterminée via l'équation :¹⁹⁵

$$E_p = E_{A/B}^0 - 0,78 \frac{RT}{F} + \frac{RT \ln(10)}{2F} \log \left(\frac{RT k_+ [H^+]}{Fv} \right) \quad \text{Equation IV.1}$$

avec F la constante de Faraday, v la vitesse de balayage, R la constante des gaz parfaits, T la température, k₊ la constante de vitesse de la réaction de protonation, E_p le potentiel de pic du couple impliqué dans la réduction couplée à une concentration donnée en acide et E⁰_{A/B} le potentiel standard du couple impliqué dans la réduction couplée, en l'absence d'acide.

ii. Résultats :

Dans ce cadre, nous avons décidé d'approfondir l'analyse du comportement électrochimique du couple Co^{II}/Co^I lorsque des concentrations croissantes d'acide sont ajoutées au milieu.

En effet, en fonction des acides utilisés, nous avons mis en évidence un décalage plus ou moins marqué du potentiel du couple Co^{II}/Co^I vers des potentiels plus positifs, s'accompagnant parfois d'une perte de la réversibilité associée à ce couple. L'espèce Co^I électrogénérée par la réduction du complexe [Co(bapbpy)Cl]Cl est une espèce qui se révèle plus basique que le complexe initial et qui est donc potentiellement capable de réagir avec un proton du milieu catalytique. La structure de [Co(bapbpy)Cl]Cl suggère l'existence de deux sites de protonation possible : le centre métallique réduit, dont la protonation conduit à la formation d'un hydrure de cobalt, et les amines ancillaires, conduisant à une protonation du ligand bapbpy. Pour chacun des acides, nous avons donc tracé la variation du potentiel de pic (ou du potentiel de demi-vague) associé au couple Co^{II}/Co^I en fonction du logarithme de la concentration en acide dans le milieu.

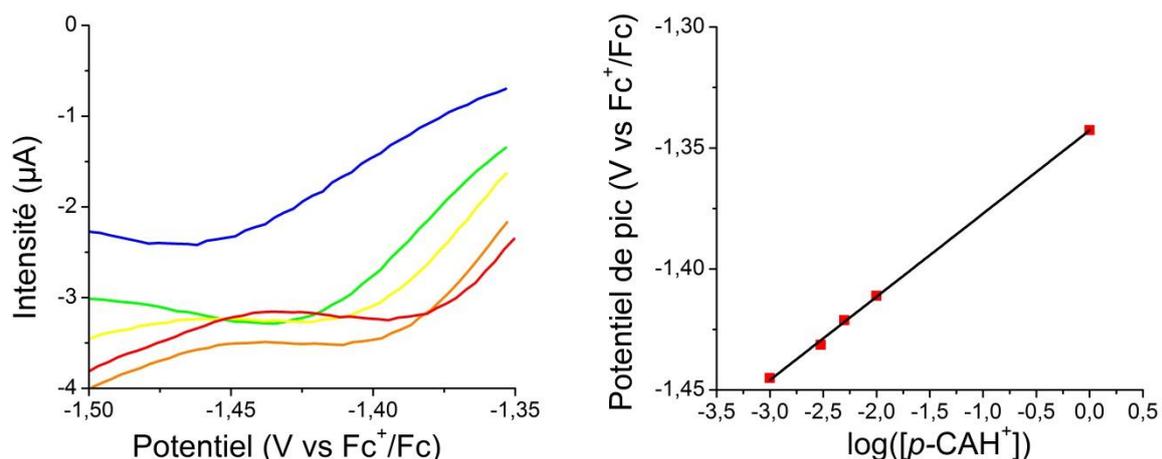


Figure 94. Gauche : zone centrée sur le couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ des voltampérogrammes cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en l'absence d'acide (bleu) et en présence de : 1 (vert), 3 (jaune), 5 (orange) ou 10 (rouge) équivalents de $p\text{-CAH}^+$. Droite : Variation du potentiel de pic du couple irréversible $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ en fonction du logarithme de la concentration en acide ($R^2 = 0.992$).

Le comportement du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$, en présence d'une concentration croissante de $p\text{-CAH}^+$, représentatif des acides relativement forts dans le DMF, est présenté en **Figure 94**. La pente de 34 mV.dec^{-1} déterminée pour cet acide semble en accord avec la pente théorique décrite précédemment. Ce résultat met donc en évidence l'existence d'un PCET permettant la protonation quantitative de l'espèce Co^{I} électrogénérée. Des valeurs similaires ont été obtenues pour différentes vitesses de balayage, confirmant ainsi ce résultat. De façon analogue, des pentes de 36 mV.dec^{-1} et 37 mV.dec^{-1} ont été mesurées en présence du couple $p\text{-CAH}^+/p\text{-CA}$ ou de HBF_4 , respectivement. Les acidités relativement élevées de cette série d'acide, associées au comportement electrocatalytique du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en présence de ces acides, suggère ici une protonation du centre métallique pour former un hydrure de cobalt(III). L'application de l'équation IV.1 a alors permis la détermination des constantes de vitesses associées aux processus de protonation. Ces constantes de vitesse sont rassemblées au **Tableau 19**.

	HBF_4	$p\text{-CAH}^+$	$p\text{-CAH}^+ / p\text{-CA}$
k_+ ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	2.6×10^4	1.0×10^5	2.2×10^5
Vitesse ^a (mV.s^{-1})	100	100	500
Pente (mV.dec^{-1})	37 ($R^2 = 0.996$)	34 ($R^2 = 0.992$)	36 ($R^2 = 0.998$)
Ordonnée à l'origine (V)	-1.3602	-1.3427	-1.3535

^a Les constantes de vitesse k_+ ont été déterminées à partir des pentes pour lesquelles le coefficient de corrélation de la régression linéaire était le meilleur, ce qui explique qu'elles ne soient pas toutes déterminées à la même vitesse de balayage.

Tableau 19. . Constantes de vitesse de protonation k_+ calculée pour différentes conditions d'acidité pour le complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support).

En présence de TFA, la même irréversibilité du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ peut être observée que dans le cas des acides relativement forts. Le tracé de l'évolution du potentiel de pic associé au couple en fonction du logarithme de la concentration en acide révèle une pente de 12 mV.dec^{-1} , qui n'est en accord avec aucune des valeurs de pentes envisagées précédemment. Ce résultat inattendu pourrait trouver son explication dans la capacité de TFA à s'homoconjuguer dans le DMF. Dans ses conditions, il existe en effet une incertitude sur la concentration réelle en TFA dans le milieu réactionnel, la pente mesurée s'en trouvant dès lors inexacte.

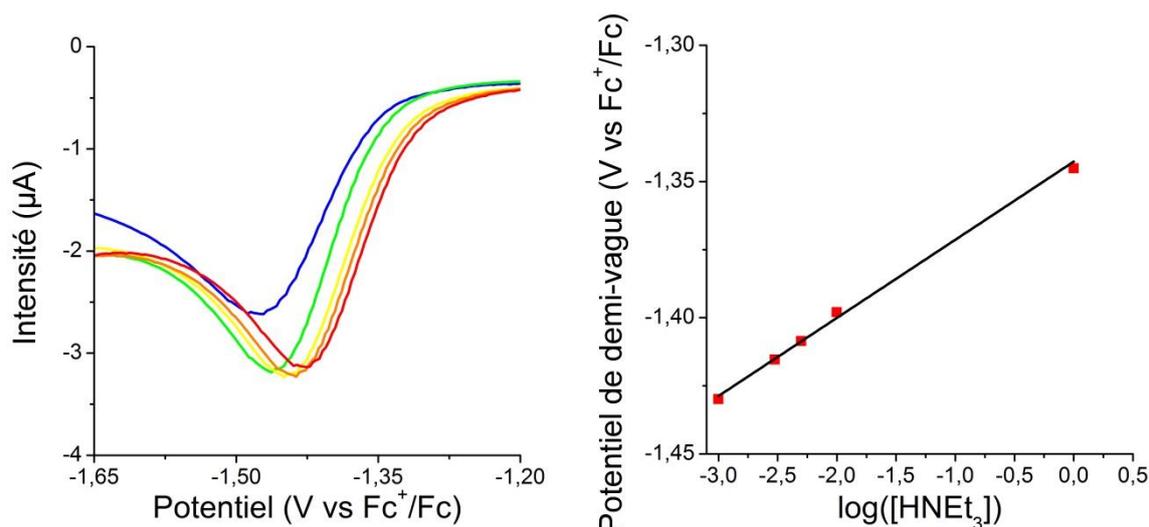


Figure 95. *Gauche* : zone centrée sur le couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ des voltampérogrammes cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ en l'absence d'acide (bleu) et en présence de : 1 (vert), 3 (jaune), 5 (orange) ou 10 (rouge) équivalents de tétrafluoroborate de triéthylammonium. *Droite* : Variation du potentiel de pic du couple irréversible $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ en fonction du logarithme de la concentration en acide ($R^2 = 0.998$).

Dans le cas du tétrafluoroborate de triéthylammonium, le comportement du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ se révèle singulièrement différent. Ici, la réversibilité du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ est parfaitement conservée, mais on observe cependant un décalage progressif du potentiel associé à ce processus vers des potentiels plus positifs. Le tracé de l'évolution du potentiel de demi-vague du couple en fonction du logarithme de la concentration en acide est présenté en **Figure 95**. Ici, une pente de 37 mV.dec^{-1} a pu être déterminée. Cette valeur n'est pas en accord avec la pente théorique attendue de 59 mV.dec^{-1} pour les vagues réversibles. S'il semble ne faire aucun doute quant à l'existence d'une réaction de protonation couplée à la réduction de l'espèce, il apparaît que ce phénomène échappe à une description canonique. Cette fois-ci, les faibles acidités associées à cette série d'acide, et l'absence de vague électrocatalytique intermédiaire lorsque $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ est évalué en présence de ces acides, suggèrent une protonation du ligand bapbpy sur l'une des amines ancillaires. Des pentes de $30\text{-}40 \text{ mV.dec}^{-1}$ pour des systèmes réversibles ne sont cependant pas sans précédent dans la littérature.¹⁹⁶

En considérant ce système électrochimique comme étant constamment à l'équilibre thermodynamique, sa description par un diagramme de Pourbaix semble pertinente (**Figure 96**). La pente déterminée pour un processus purement redox est alors nulle, tandis que celle associée à un processus redox couplé à une étape chimique (un PCET, par exemple) est de 59 mV.dec^{-1} . Expérimentalement cependant, à la brisure de pente entre ces deux cas-limites, des valeurs intermédiaires de pentes peuvent être mesurées. En parallèle de ces résultats, il est intéressant de remarquer que le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ demeure inchangé au fur et à mesure des ajouts lorsque l'acide acétique est utilisé. De même, les additions de TFA en présence d'un large excès de sa base conjuguée n'affectent pas le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. Ces résultats font clairement apparaître que la force de l'acide employé soit à même de moduler le comportement de l'espèce Co^{I} électrogénérée face à la protonation.

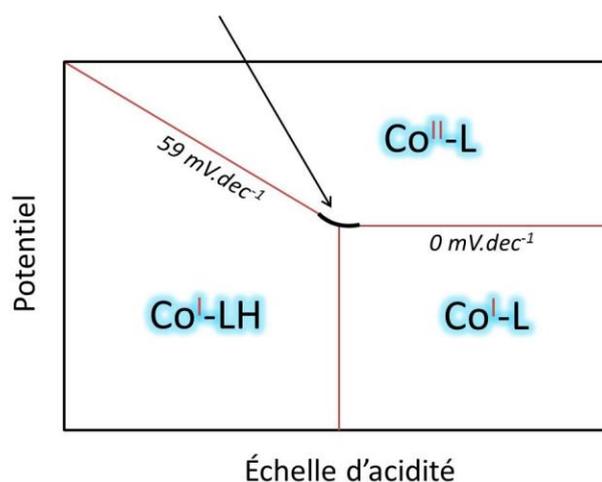


Figure 96. Représentation schématique d'une partie d'un diagramme de Pourbaix décrivant le couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ d'un complexe Co-L , où L est un ligand présentant une position protonable.

4. Analyse de pied de vague :

i. Rappels :

Les constantes de vitesse associées aux réactions catalytiques constituent un élément important de la compréhension de l'efficacité d'un catalyseur. Ainsi, des méthodes électrochimiques ont été développées pour permettre l'extraction de ces informations. Lorsque la constante de vitesse d'une réaction catalytique est suffisamment grande, on observe ainsi l'établissement d'un état stationnaire dans lequel la diffusion de l'espèce électrogénérée est compensée par sa réaction rapide avec le substrat. On parle alors de condition de « cinétique pure ». ¹⁹⁴ Pour une réaction catalytique multi-étape à deux électrons (réduction des protons en H_2 ou du CO_2 en CO , par exemple) au cours de laquelle les transferts d'électrons ont lieu à l'électrode, le courant catalytique prend la forme d'une sigmoïde et atteint un maximum, baptisé courant de plateau (**Figure 97**, courbe bleue). ¹⁹⁷

Dans ces conditions, le courant de plateau est donné par l'équation IV.2 :

$$i_p = \frac{2FSC_c^0 \sqrt{Dk_{obs}}}{1 + e^{\frac{F}{RT}(E-E^0)}} \quad \text{Equation IV.2}$$

avec S la surface de l'électrode, C_c^0 la concentration en catalyseur en solution, D le coefficient de diffusion du catalyseur, k_{obs} la constante apparente de vitesse de la réaction catalytique et E^0 le potentiel standard du couple sur lequel se développe la vague catalytique. Dès lors, il devient donc possible d'extraire la constante de vitesse k_{obs} connaissant la valeur du courant de plateau.

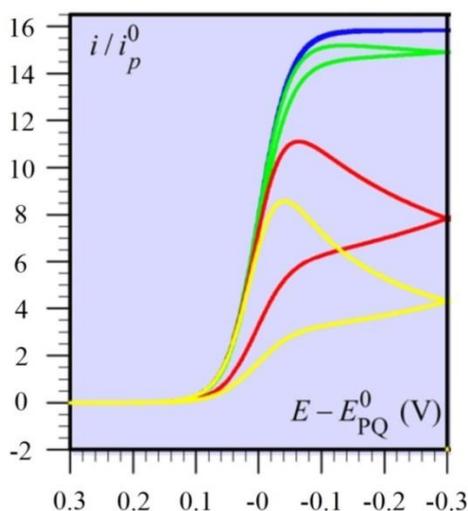


Figure 97. Différents comportements d'une vague électrocatalytique : vague sigmoïdale des conditions de « cinétique pure » (bleu), vagues en formes de pics associées à un écart plus ou moins important à l'idéalité (verte, rouge et jaune). Extrait de : C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J.M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11235 (remarque : ce voltampérométrie est présenté en convention américaine, les courants cathodiques étant alors positifs).

Cependant, dans de nombreux cas, ce plateau ne peut pas être atteint et donne lieu à des vagues catalytiques prenant la forme de pics (**Figure 97**, courbes verte, rouge et jaune). Ce comportement caractéristique trouve son explication dans l'existence de phénomènes secondaires, décrits par Savéant et coll., tels que la désactivation du catalyseur, la diminution locale de la concentration en substrat ou encore des processus de passivation de la surface d'électrode par le produit formé.¹⁹⁷ Ces différents processus peuvent conduire à des écarts plus ou moins importants au comportement idéal, décrit en condition de « cinétique pure ». Dans ce contexte, les données cinétiques fournies par l'analyse du courant de plateau ne sont plus accessibles. Le recours à une analyse de pied de vague (FOWA – *Foot Of the Wave Analysis*) apparaît alors comme un moyen efficace d'accéder à ces informations. En effet, au pied de la vague catalytique, les courants mesurés sont principalement sous le contrôle de la réaction catalysée, les phénomènes secondaires étant alors négligeables. Il apparaît alors que les courants catalytiques enregistrés dans cette région obéissent à l'équation IV.2.

La valeur i_p^0 du courant mesuré en l'absence de substrat,

$$i_p^0 = 0,4463 \cdot FSC_c^0 \sqrt{D} \cdot \sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad \text{Equation IV.3}$$

permet alors la normalisation du courant catalytique en terme de surface d'électrode S , de concentration en catalyseur C_c^0 et de coefficient de diffusion D . En s'appuyant sur cette équation normalisée, il devient ainsi possible d'accéder relativement facilement à la constante de vitesse apparente, k_{obs} .^{197,198}

$$\frac{i_p}{i_p^0} = \frac{2\sqrt{k_{obs}}}{0,4463} \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \times \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{F}{RT}(E-E^0)\right]}} \quad \text{Equation IV.4}$$

En effet, le tracé de l'évolution du rapport i_p/i_p^0 en fonction de $\frac{1}{1 + e^{\left[\frac{F}{RT}(E-E^0)\right]}}$ fournit, au pied de la vague, une droite dont la pente est directement associée à la constante de vitesse k_{obs} .

ii. Résultats :

Dans le cas du complexe **[Co(bapbpy)Cl]Cl**, nous avons essayé de nous placer en condition de « cinétique pure ». Ces conditions peuvent généralement être atteintes pour des vitesses de balayage élevées ou des concentrations en substrat importantes.

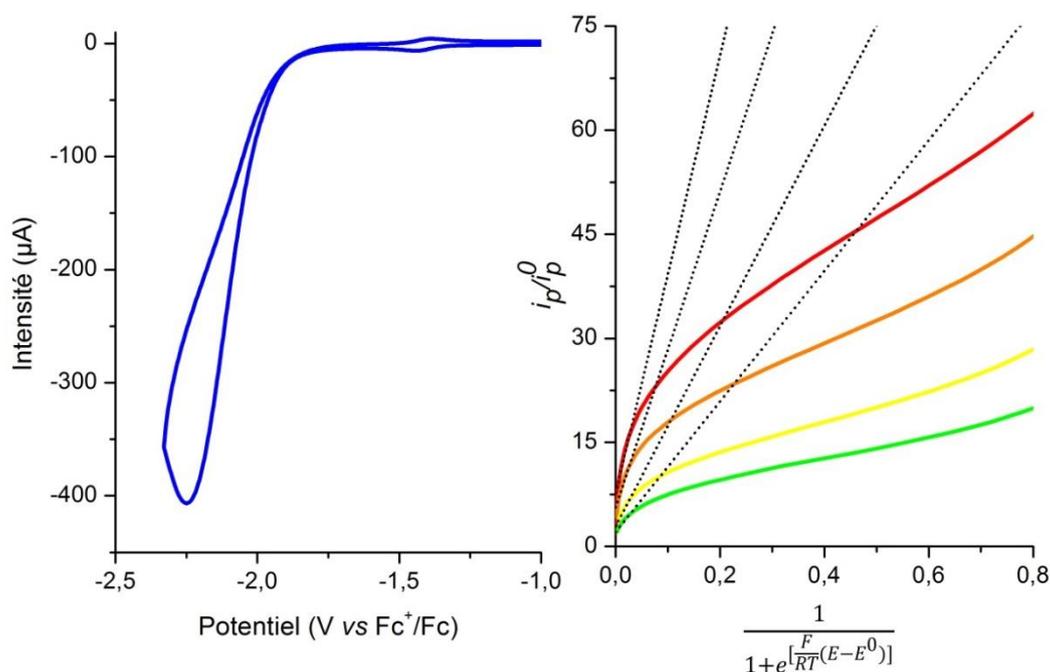


Figure 98. Gauche : voltampérométrie cyclique du complexe **[Co(bapbpy)Cl]Cl** en présence de 80 équivalents de triéthylammonium tétrafluoroborate. Le voltampérométrie a été enregistré en solution (1mM) dans le DMF (0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Électrode de travail : carbone vitreux. Droite : linéarisation des voltampérométries cycliques enregistrées en présence de 80 équivalents de triéthylammonium tétrafluoroborate, à différentes vitesses de balayage : $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (rouge), $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (orange), $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (jaune) et $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (vert).

De nouveaux voltampérogrammes cycliques ont ainsi été enregistrés en présence de concentration en acide nettement supérieures (jusqu'à 100 mM), et pour des vitesses de balayage atteignant jusqu'à 2 V.s⁻¹. Cependant, quelles que soient les paramètres expérimentaux explorés, nous n'avons pas été en mesure d'atteindre le plateau caractéristique des conditions de « cinétique pure ». Nous avons donc eu recours à l'analyse de pied de vague afin d'extraire les constantes cinétiques associées aux étapes cinétiquement déterminantes du processus catalytique à l'œuvre. Malheureusement, la connaissance du potentiel de demi-vague associée au couple redox sur lequel se développe la catalyse est un élément central de cette méthode. Dans ce cadre, seules les conditions dans lesquelles la catalyse se développe sur le processus bpy/bpy^{•+} ont pu faire l'objet d'une étude cinétique. Dans le cas du HNEt₃⁺, les constantes de vitesse k_{cat} ($k_{\text{obs}} = k_{\text{cat}} \times [\text{H}^+]$) ont notamment été déterminées en appliquant l'analyse de pied de vague à 80 mM en acide, pour différentes vitesses de balayage (**Figure 98**).

60 mM (HNEt ₃ BF ₄)				
v (mV.s ⁻¹)	50	100	250	500
k_{obs} (s ⁻¹)	8.08×10^3	7.76×10^3	7.59×10^3	7.90×10^3
k_{cat} (M ⁻¹ .s ⁻¹)	1.35×10^5	1.29×10^5	1.26×10^5	1.32×10^5
80 mM (HNEt ₃ BF ₄)				
v (mV.s ⁻¹)	50	100	250	500
k_{obs} (s ⁻¹)	9.62×10^3	1.00×10^4	1.01×10^4	8.59×10^3
k_{cat} (M ⁻¹ .s ⁻¹)	1.20×10^5	1.26×10^5	1.26×10^5	1.07×10^5
100 mM (HNEt ₃ BF ₄)				
v (mV.s ⁻¹)	50	100	250	500
k_{obs} (s ⁻¹)	1.23×10^4	1.40×10^4	1.32×10^4	1.04×10^4
k_{cat} (M ⁻¹ .s ⁻¹)	1.23×10^5	1.40×10^5	1.32×10^5	1.04×10^5

Tableau 20. Constantes de vitesses k_{cat} obtenues à différentes concentrations de HNEt₃BF₄ dans le DMF, par l'analyse du pied de la vague catalytique.

On peut alors observer que les courbes s'écartent de la linéarité attendue pour un système ne présentant aucun phénomène secondaire. L'allure des courbes de linéarisation est ici en accord avec une diminution de la concentration locale en substrat par le processus catalytique à proximité de l'électrode. Cette analyse a ensuite pu être répétée pour d'autres concentrations en acide afin de confirmer la robustesse de la valeur mesurée. Les résultats sont présentés en **Tableau 20**. Il est

important de noter que pour des concentrations en acide inférieures à 60 mM, les constantes cinétiques déterminées par la FOWA deviennent très dépendantes des vitesses de balayage et ne sont donc plus pertinentes. En tenant compte des résultats obtenus pour différentes concentrations en acide, la valeur moyenne mesurée pour la constante k_{cat} est de $1.3 \pm 0.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est similaire à celle décrite pour des complexes FeTPP (TPP = tétraphénylporphyrine) qui catalysent la réduction des protons en H_2 à un potentiel de $-2.08 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ dans des conditions identiques (utilisation de HNET_3^+ comme source de protons dans le DMF).^{60,199}

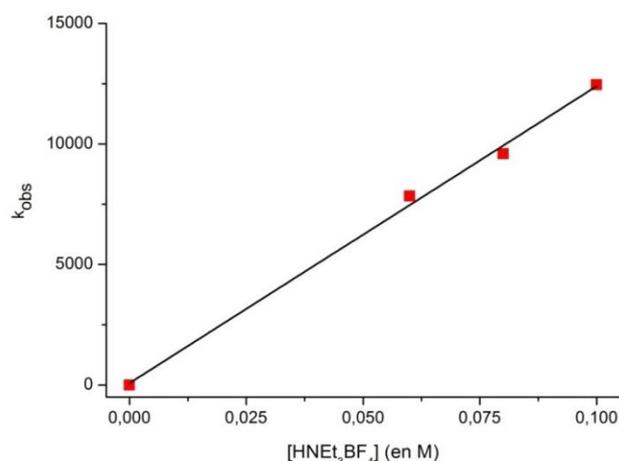


Figure 99. Évolution de la constante cinétique k_{obs} en fonction de la concentration en HNET_3BF_4 dans le milieu réactionnel. Les constantes cinétiques k_{obs} ont été déterminées par analyse de pied de vague à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Comme attendu, la constante de vitesse k_{obs} présente une dépendance linéaire à la concentration en acide ajouté dans le milieu (**Figure 99**). Cette dépendance, dont la pente fournit une nouvelle mesure du k_{cat} ($k_{\text{cat}} = 1.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est caractéristique d'une réaction de pseudo premier ordre. Ce résultat permet également de démontrer que l'étape cinétiquement déterminante du processus catalytique consiste en une réaction acido-basique.

III. Interprétation mécanistique

Forts des informations mécanistiques et cinétiques obtenues à partir de l'allure des voltampérogrammes cycliques et de leur analyse détaillée, nous sommes en mesure de proposer quatre mécanismes de réduction des protons en H_2 par le complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})\text{Cl}]\text{Cl}$, en fonction de la force des acides utilisés.

1. Mécanisme suivi en présence d'un acide relativement fort

En présence d'un *acide relativement fort*, tel que HBF_4 ou $p\text{-CAH}^+$, on observe au cours d'une première étape à $-1.44 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ la réduction irréversible du centre Co^{II} . Cette réduction est couplée à une réaction de protonation du centre Co^{I} électrogénéré pour former un hydrure de Co^{III}

(**Figure 100**, composé $X-Co^{III}-H-L$). La constante cinétique associée à cette étape de protonation a pu être déterminée ($k_+ = 0.6-2 \times 10^5$, selon l'acide utilisé) grâce à l'analyse de la vague irréversible associée au couple Co^{II}/Co^I . Bien que cet hydrure de Co^{III} soit capable de générer H_2 , ce chemin réactionnel se révèle relativement lent d'après les électrolyses à potentiel contrôlé (**Figure 100**, chemin réactionnel gris). Ce type de réactivité n'est pas nouveau, H. Gray et coll. ayant par ailleurs décrit des systèmes catalytiques à base de cobalt capable de générer H_2 par réaction homolytique entre deux hydrures de Co^{III} .⁶⁸ Nous avons également démontré qu'il est important de tenir compte des processus d'échange de ligand au niveau du centre métallique sous sa forme d'hydrure de Co^{III} , en présence de bases conjuguées suffisamment coordinantes (**Figure 100**, chemin réactionnel vert).

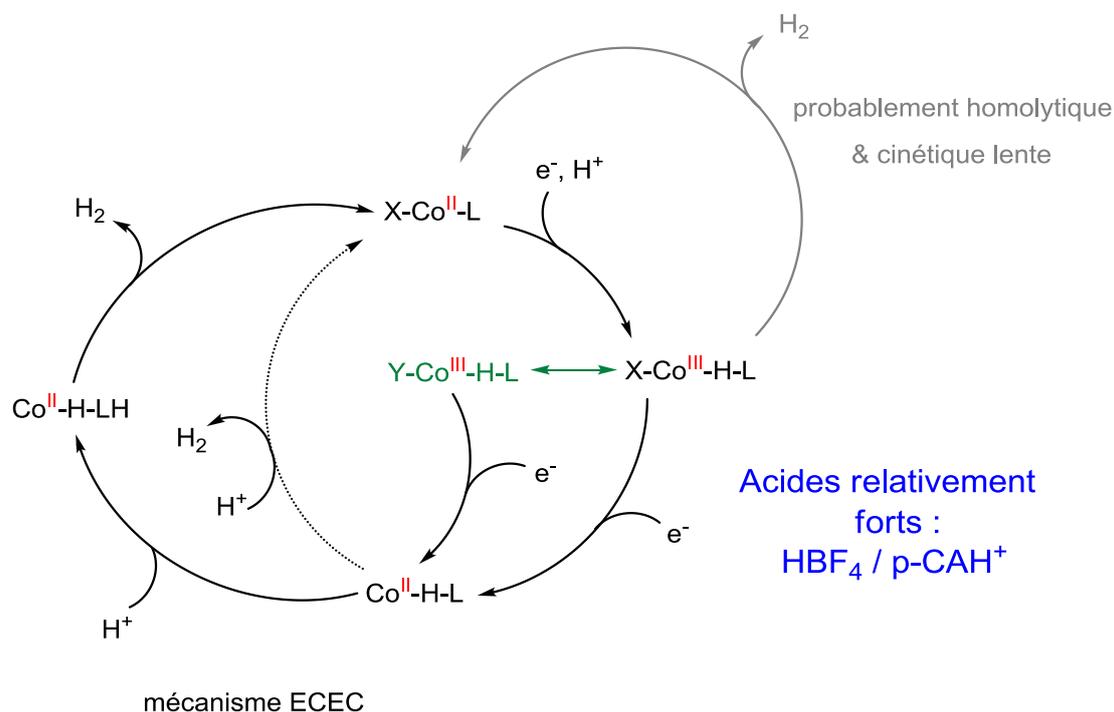


Figure 100. Mécanisme mis en œuvre en présence d'acides relativement forts dans le DMF.

Alternativement, cet hydrure de Co^{III} est réduit à un potentiel proche de -1.70 V vs Fc^+/Fc , générant ainsi un hydrure de Co^{II} (**Figure 100**, chemin réactionnel noir). Différents comportements sont alors possibles. Dans un premier temps, on peut envisager que cet hydrure de Co^{II} réagisse rapidement avec un proton pour former un complexe métal-dihydrogène, capable de libérer H_2 (**Figure 100**, chemin réactionnel noir en pointillé). Cependant, dans le cas du complexe $[Co(bapbpy)Cl]Cl$, la protonation de l'une des amines ancillaires du ligand *bapbpy* est également possible. Dès lors, nous proposons l'existence d'une réaction intramoléculaire entre l'hydrure de Co^{II} et un proton porté transitoirement par le ligand (**Figure 100**, chemin réactionnel noir en trait plein). Des calculs théoriques sont actuellement en cours pour confirmer cette hypothèse, en collaboration avec M. Field. Des résultats préliminaires semblent en faveur de cette étape intramoléculaire. *Nous*

qui va permettre de conduire à la formation d'un hydrure de Co^{II} présentant un ligand protoné. Cet intermédiaire clef (**Figure 101**, $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H-LH}$), identique à celui proposé en présence d'acide fort, pourrait alors réagir de façon intramoléculaire pour conduire à la libération de H_2 (**Figure 101**, gauche). Le mécanisme suivi dans le cas de cet acide faible serait donc ici aussi de type ECEC, bien qu'il présente des intermédiaires réactionnels différents de ceux décrits dans le cas précédent.

Il est important de noter que le comportement observé lors de l'ajout de TFA en présence de sa base conjuguée ne s'apparente pas exactement à celui de HNet_3BF_4 . En effet, l'absence de PCET associé au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ et le développement de la vague catalytique au potentiel exact de réduction du ligand semble indiquer un mécanisme légèrement différent. Dans ces conditions, il apparaît en effet nécessaire de réduire le complexe à deux électrons avant qu'une quelconque protonation ne soit possible. Le chemin réactionnel alors mis en œuvre s'apparente à un mécanisme de type EECC (**Figure 101**, droite).

IV. Evaluer et comparer un catalyseur : le « benchmarking »

Il existe dans la littérature une très large variété de catalyseurs de réduction des protons en hydrogène, ayant été évalués dans des conditions parfois très différentes les unes des autres (solvant, concentration relative, nature de l'acide utilisé). Ainsi, la comparaison de ces différents systèmes en termes d'efficacité catalytique peut parfois s'avérer très délicate. La recherche des paramètres pertinents à une comparaison objective des différents catalyseurs, dans les conditions de fonctionnement qui leur sont propres, a conduit à l'utilisation de la notion de surtension comme paramètre-clef de la qualité d'un catalyseur. La surtension est définie comme la tension supplémentaire à appliquer au-delà du potentiel thermodynamique de réduction des protons pour que la catalyse puisse avoir lieu. Ainsi, plus la surtension du catalyseur est faible, moins l'énergie à fournir pour réaliser la réduction des protons est importante. Cependant, limiter le mérite d'un catalyseur à cette seule donnée thermodynamique constituerait une approximation importante. En effet, d'autres paramètres tels que le nombre de cycles catalytiques réalisés par unité de temps (TOF – *Turnover Frequency*) ou la stabilité du catalyseur, constituent des éléments centraux de l'évaluation de la qualité d'un catalyseur. Dans un souci de comparaison de nos nouveaux systèmes catalytiques avec les complexes de référence de la littérature, nous avons ainsi souhaité évaluer leur activité et leur stabilité en conditions catalytiques.

1. Evaluation de l'activité

Généralement, l'activité catalytique d'un complexe en condition homogène est décrite par son TOF (*Turnover Frequency*), c'est-à-dire le nombre de cycles catalytiques réalisés par unité de

temps. L'adaptation de cette grandeur au cas de l'électrocatalyse a été réalisée par J-M. Savéant et coll.¹⁹⁷ En effet, il est apparu nécessaire de tenir compte de deux spécificités propres aux conditions électrocatalytiques afin de définir un TOF qui soit pertinent. Seuls les complexes situés à proximité de la surface de l'électrode étant à même de participer au processus catalytique, il est, dans un premier temps, primordial de déterminer la concentration réelle en complexe impliqué au cours de ce processus catalytique, ce qui requiert la prise en compte de l'épaisseur de la couche de réaction. Dans un second temps, il s'est révélé nécessaire de prendre en considération la dépendance du TOF au potentiel appliqué à l'électrode, et à travers lui à la surtension appliquée au système.¹⁹⁹

La construction de courbes de Tafel catalytiques est alors apparue comme une solution intéressante permettant de comparer les activités des différents catalyseurs entre eux. En effet, ces courbes de Tafel permettent de décrire le TOF du catalyseur en fonction de la surtension appliquée au système catalytique, comme le montre l'équation IV.5. On notera que la construction de ces courbes requiert la connaissance des constantes de vitesse associées à l'étape cinétiquement déterminante du processus catalytique considéré (équation IV.6).

$$TOF = \frac{TOF_{max}}{1 + e \left[\frac{F}{RT} (E_{H^+/H_2}^0 - E_{1/2}) \right] \cdot e \left[\frac{F}{RT} \eta \right]} \quad \text{Equation IV.5}$$

$$\text{avec, } TOF_{max} = k_{cat} \cdot C_{H^+}^0 \quad \text{Equation IV.6}$$

avec E_{H^+/H_2}^0 le potentiel standard de réduction des protons de l'acide considéré dans un solvant donné (ici, DMF), $E_{1/2}$ le potentiel de demi-vague du processus catalytique étudié, η la surtension appliquée au système catalytique et $C_{H^+}^0 = 1 \text{ mM}$.¹⁹⁹

Dans ce cadre, nous avons ainsi entrepris la construction de la courbe de Tafel catalytique associée au complexe **[Co(bapbpy)Cl]Cl** en présence de HNEt_3^+ , seule condition dans laquelle nous avons été en mesure d'extraire la constante de vitesse associée à l'étape cinétiquement déterminante. En parallèle, nous avons également construit les courbes de Tafel catalytiques des principaux complexes de référence pour la réduction des protons en milieu organique.¹⁹⁹ Ces courbes sont construites pour une concentration en acide de 1 M et sont présentées en **Figure 102**.

Les catalyseurs présentant les propriétés optimales se situent donc dans la partie en haut à gauche du graphe, correspondant aux faibles surtensions et aux valeurs élevées de TOF. Le complexe **[Co(bapbpy)Cl]Cl** adopte un comportement similaire à celui de d'une porphyrine de fer, décrite précédemment par le groupe de J-M. Savéant.^{60,199} Ainsi, le complexe **[Co(bapbpy)Cl]Cl** se caractérise par des valeurs de TOF élevées, supérieures à celles atteintes par $[\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{py})(\text{Cl})]$ et $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ph}})_2]^{2+}$. Cependant, la surtension requise pour atteindre ces résultats se révèle relativement importante. Ce comportement semble caractéristique des complexes polypyridiniques de cobalt

pour la réduction des protons. En effet, en stabilisant les états réduits impliqués au cours du cycle catalytique, la sphère de coordination polypyridinique contribue à l'augmentation de l'énergie requise pour la réalisation de l'acte catalytique.

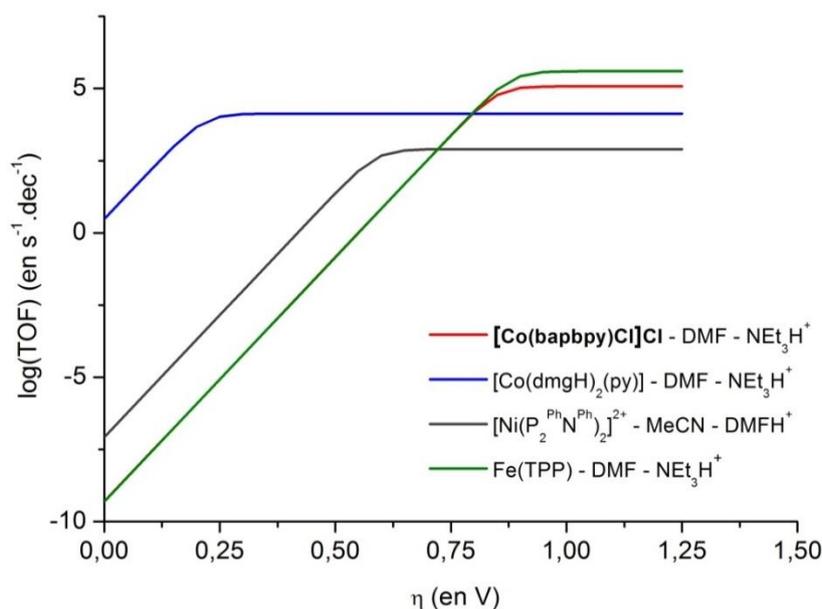


Figure 102. Courbes de Tafel catalytiques pour différents catalyseurs. [Co(bapbpy)Cl]Cl en présence de HNEt₃⁺ dans DMF (en rouge), [Co(dmgH)₂(py)]Cl en présence de HNEt₃⁺ dans DMF (en bleu), [Ni(P₂^{Ph}N^{Ph})₂]²⁺ en présence de DMFH⁺ dans MeCN (en gris) et [Fe(TPP)] en présence de HNEt₃⁺ dans le DMF (en vert).

2. Evaluation de la stabilité

La stabilité des systèmes catalytiques étant un critère crucial, Costentin, Savéant et coll. ont proposé une méthode permettant de l'estimer *via* la réalisation d'électrolyses à potentiel contrôlé.²⁰⁰ Ainsi, l'ajustement de la charge passée au cours de ces expériences par une fonction de type exponentielle, donnée par l'équation IV.7, permet d'accéder à des informations importantes quant à la stabilité des catalyseurs employés. Il est important de signaler que cette équation est valable, quel que soit le mécanisme suivi au cours du cycle catalytique.

$$q(t) = q_{lim} \left[1 - e^{-t/t_{chem}} \right] \quad \text{Equation IV.7}$$

Un premier paramètre intéressant est la constante t_{chem} qui décrit la compétition entre les différents événements chimiques ayant lieu à l'électrode (catalyse et dégradation du catalyseur) et les processus de diffusion, et dont la définition mathématique est dépendante du mécanisme suivi par le catalyseur. Elle peut ainsi être perçue comme le temps de demi-vie d'une molécule de catalyseur dans la couche de diffusion. Un second paramètre, TON_{lim} , peut être extrait du facteur pré-exponentiel q_{lim} et offre dans certains cas une mesure directe du rapport entre les constantes de vitesse de l'étape cinétiquement déterminante de la catalyse (k_{cat}) et de la réaction de désactivation

du catalyseur (k_{deg}). Cependant, la relation liant le facteur pré-exponentiel q_{lim} et le paramètre TON_{lim} doit être établie pour chacun des mécanismes considérés, et seul le mécanisme ECCE a, à ce jour, fait l'objet d'une étude détaillée. Dans ce cadre, l'ajustement des courbes décrivant la charge passée au cours d'expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé du complexe **[Co(bapbpy)Cl]Cl**, sous différentes conditions (potentiel, nature de l'acide) nous a ainsi permis d'accéder à différentes valeurs de constantes t_{chem} . Les résultats sont rassemblés au **Tableau 21**.

Conditions (vs Fc^+/Fc)	HBF ₄		<i>p</i> -CAH ⁺		HNEt ₃ BF ₄
	-1.65 V	-1.35 V	-1.65 V	-1.35 V	-2.00 V
TON	24	4	35	4	28
t_{chem} (min)	230	829	125	570	88

Tableau 21. Valeurs du paramètre de stabilité t_{chem} , déterminé par l'ajustement de la charge passée au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé, en présence de 100 équivalents ($TON_{max} = 50$) de l'un ou l'autre des acides indiqués.

Cette méthodologie étant encore récente, il n'existe aucune donnée dans la littérature pour des complexes de cobalt analogues. Ces valeurs nous permettent cependant de mettre en évidence l'existence de différences significatives de stabilité selon les conditions de catalyse. La nature des espèces catalytiques impliquées dans le processus de catalyse semble donc avoir un rôle important dans la stabilité d'un catalyseur. Il apparaît ainsi qu'en présence d'acides relativement forts, le mécanisme suivi aux faibles potentiels et impliquant la génération homolytique de H₂ par des hydrures de Co^{III} présente une plus grande stabilité que celui observé à des potentiels plus négatifs. Ce phénomène se caractérise par des valeurs de t_{chem} trois à cinq fois supérieures à -1.35 V vs Fc^+/Fc , en comparaison aux valeurs déterminées à -1.65 V vs Fc^+/Fc .

En présence d'un acide faible, dans le cas duquel il est nécessaire de réduire le ligand pour initier la catalyse, le t_{chem} observé se révèle là aussi très faible ($t_{chem} = 88$ min). Cette observation révèle une stabilité médiocre du catalyseur lorsque ces conditions expérimentales sont mises en œuvre. Ainsi, il apparaît que la formation au cours du cycle catalytique d'espèces hautement réactives, telles que les hydrures de Co^{II} ou les complexes porteurs de ligands réduits, nuit à la stabilité du catalyseur. Lorsque le principal mécanisme à l'œuvre consiste en formation homolytique de H₂ *via* un hydrure de Co^{III}, le complexe se révèle bien plus stable bien que l'activité catalytique soit cependant très modeste dans ces conditions. Dans ce cadre, il nous apparaît donc que la stabilité et l'efficacité du complexe en conditions opératoires sont très dépendantes des conditions retenues. Le choix de la force de l'acide et du potentiel appliqué conduit ainsi à la réduction des protons par différents chemins réactionnels dont la nature des intermédiaires affecte la stabilité générale.

V. Vers la construction d'une photocathode : résultats préliminaires

La poursuite future des travaux réalisés au cours de cette thèse au sein du laboratoire s'inscrit dans le contexte de la construction d'une photocathode moléculaire de réduction des protons de l'eau en H_2 qui soit à la fois active et stable. Dans ce cadre, des études préliminaires ont été entreprises afin de déterminer si la sphère de coordination polypyridinique du ligand bapbpy pouvait offrir les propriétés de stabilité et d'activité recherchées. Dans un premier temps, nous avons ainsi cherché à évaluer les photocourants qui peuvent être générés par l'utilisation d'un complexe à sphère de coordination de type bapbpy en combinaison avec certaines des photo-électrodes développées au cours du chapitre III. En parallèle, nous nous sommes intéressés à la modification du ligand bapbpy afin d'y introduire des fonctionnalités permettant la synthèse d'espèces bivalentes plus élaborées et greffables à la surface de semiconducteurs.

1. Mesure de photocourants :

Dans une première étape vers la construction d'une photocathode moléculaire de réduction des protons de l'eau en H_2 , basée sur un motif catalytique porteur d'une sphère de coordination polypyridinique, nous avons souhaité évaluer le comportement de l'un de nos complexes de type bapbpy en association avec une photo-électrode moléculaire.

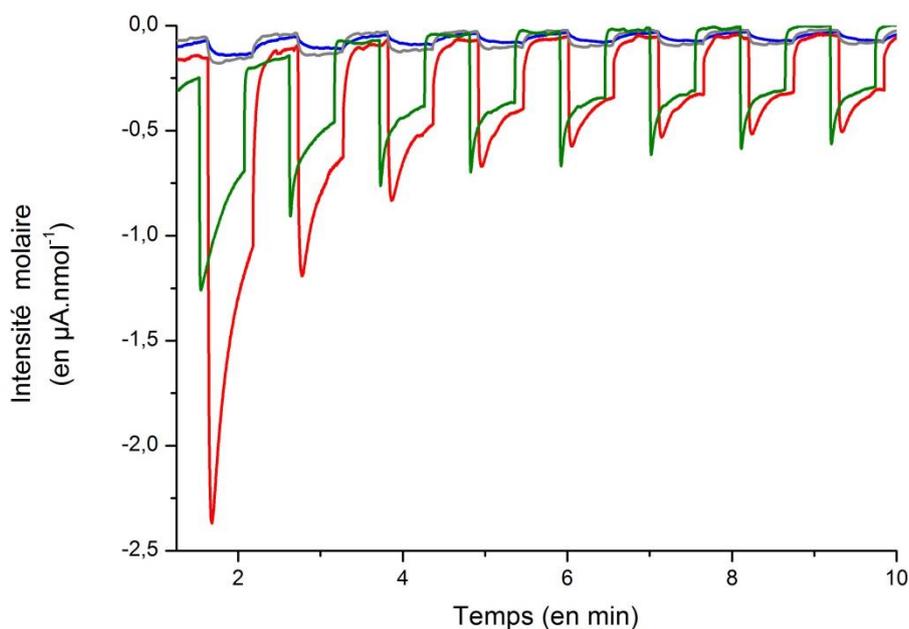


Figure 103. Mesures de photocourant enregistrées sous lumière alternée (lumière filtrée d'une lampe à Xe entre 400 et 800 nm, 60 mW.cm^{-2}) en présence du complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$ (1 mM) et pour un potentiel appliqué de 0 V vs Ag/AgCl. Conditions : (bleu) $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy}$ en tampon acétate (NaCH_3COO 0,1 M, pH = 4,5), (gris) $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-bpy}$ en tampon phosphate (KH_2PO_4 0,1 M, pH = 7,0), (vert) $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-dppz}$ en tampon acétate (NaCH_3COO 0,1 M, pH = 4,5) et (rouge) $\text{NiO}|\text{RuP}_4\text{-dppz}$ en tampon phosphate (KH_2PO_4 0,1 M, pH = 7,0).

Nous avons donc sélectionné deux des photo-électrodes présentées et évaluées au cours du chapitre III, **NiO|RuP₄-bpy** et **NiO|RuP₄-dppz**, que nous avons associées au complexe **[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂**, retenu pour des raisons de solubilité en milieu complètement aqueux. Les lames **NiO|RuP₄-bpy** et **NiO|RuP₄-dppz** ont été utilisées comme électrodes de travail dans des dispositifs à trois électrodes. Deux électrolytes aqueux ont alors été évalués, le tampon acétate (0.1 M, pH = 4.5) et le tampon phosphate (0.1 M, pH = 7.0). Les courants associés à ces différents dispositifs ont été enregistrés sous irradiation alternée (lumière filtrée d'une lampe à Xe entre 400 et 800 nm, 60 mW.cm⁻²) en présence du complexe **[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂** (1 mM) et pour un potentiel appliqué de 0 V vs Ag/AgCl. Les résultats sont présentés en **Figure 103**.

Nous avons attribué les photocourants observés à des transferts électroniques photo-induits entre le NiO et le catalyseur **[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂** présent en solution. Ces transferts sont initiés par l'excitation du photosensibilisateur greffé à la surface du semiconducteur. Lorsque **NiO|RuP₄-dppz** est évaluée en tampon acétate, des photocourants relativement stables (maintien de 60% du photocourant initial après 10 min) de l'ordre de -0.40 μA.nmol⁻¹ ont été mesurés. Cependant, en présence d'un tampon phosphate, il est intéressant de remarquer que les photocourants se révèlent singulièrement moins stables (maintien de seulement 20% du photocourant initial après 10 min). Ce comportement a déjà été observé dans le cas d'études précédentes sur des colorants organiques. Ce phénomène est très probablement lié à la capacité des ions phosphates à interagir de façon beaucoup plus forte que ne le font les ions acétate avec la surface de l'oxyde métallique, conduisant au relargage d'une partie du colorant en solution.^{33,35} On notera également que les courants obtenus en présence d'une photo-électrode de type **NiO|RuP₄-bpy** sont plus de dix fois inférieurs à ceux mesurés avec **NiO|RuP₄-dppz**.

Des expériences supplémentaires de chronoampérométrie, couplées à des analyses GC, devront nous permettre de déterminer si une production de H₂ est effectivement associée aux photocourants mesurés. Quoiqu'il en soit, ces résultats préliminaires se révèlent encourageants et semblent valider le choix d'une sphère de coordination polypyridinique pour la construction de dispositifs photo-électrocatalytiques. Dans ce cadre, la synthèse d'espèces bivalentes, permettant d'associer au sein d'une même molécule un motif catalytique et une unité photosensible, apparaît comme la prochaine étape du développement d'une photocathode de réduction des protons de l'eau.

2. Modification de la plateforme polypyridinique :

Afin de permettre le greffage d'une entité moléculaire bivalente sur une surface d'électrode, le couplage d'un catalyseur de type bapbpy à un photosensibilisateur greffable, tels que ceux

développés au chapitre III, est désormais requis. Dans ce cadre, il apparaît donc capital d'introduire de nouveaux groupements fonctionnels au sein du ligand bapbpy. Afin de ne pas perturber l'activité catalytique de l'espèce, nous avons décidé de maintenir intacts les deux amines secondaires situées à proximité du centre métallique et dont nous avons montré qu'elles jouaient un rôle important au cours du cycle catalytique. L'introduction de fonctions nouvelles devra donc se concentrer sur les cycles aromatiques du ligand. Cependant, la fonctionnalisation des pyridines, tout comme celle de la 2,2'-bipyridine semble être délicate. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la construction d'un ligand analogue, le 2,9-bis-(2-aminopyridyl)-[1,10]phénanthroline (bapphen). Basé sur un motif phénanthroline, celui-ci se révèle plus facilement fonctionnalisable, notamment en position 5 et 6.

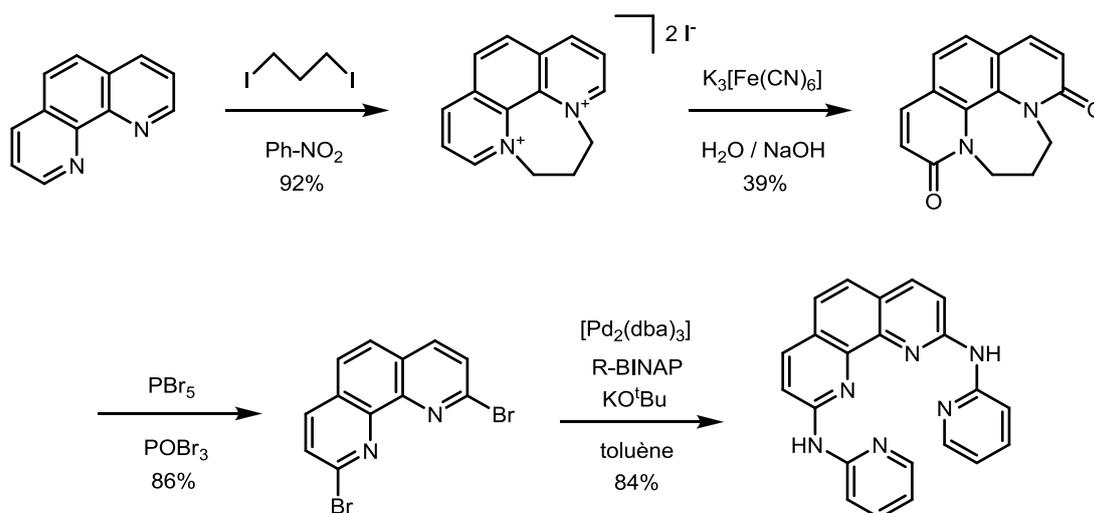


Figure 104. Synthèse du ligand bapphen.

Dans une première étape, la protection des imines cycliques de la [1,10]phénanthroline est réalisée *via* une réaction d'alkylation par le 1,3 diiodopropane.²⁰¹ Sous l'action du $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en milieu légèrement basique, le cation organique obtenu va pouvoir être oxydé, conduisant à la formation d'un analogue de bipyridone.²⁰¹ La déprotection et la bromation simultanées de ce composé sont ensuite effectuées en présence de POBr_3 et PBr_5 . Dans une dernière étape, le ligand bapphen est synthétisé *via* un couplage de type Buchwald-Hartwig entre la 2,9-dibromo-[1,10]phénanthroline obtenue et la 2-aminopyridine avec de très bons rendements. Le ligand bapphen a ensuite été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C ainsi qu'en spectrométrie de masse.

La poursuite de ce travail de synthèse devrait permettre l'introduction d'une fonction quinone sur le noyau central de la [1,10]phénanthroline et ainsi conduire à son couplage à une unité photosensibilisatrice.

VI. Conclusions et perspectives

Une nouvelle série de complexes polypyridiniques de cobalt et de nickel a été synthétisée et caractérisée. Leurs propriétés électrocatalytiques de réduction des protons en solvant organique ont été évaluées. L'étude électrochimique complète du complexe **[Co(bapbpy)Cl]Cl** dans le DMF en présence d'acides de force variable a permis de mettre en évidence l'existence de quatre mécanismes différents de production d'hydrogène impliquant des étapes de réduction couplées à des réactions de protonation. Le recours à l'analyse de pied de vague catalytique et à l'analyse mathématique des PCET a permis d'accéder à des informations cinétiques caractéristiques de notre système. Ces résultats, associés à une étude bibliographique, nous ont conduits à proposer les mécanismes détaillés des différents cycles catalytiques. Une étude théorique, menée par M. Field de l'Institut de Biologie Structurale de Grenoble (IBS), est actuellement en cours afin de confirmer la validité de nos hypothèses. Enfin, nous avons soumis notre complexe à différentes comparaisons avec les catalyseurs de référence de la littérature, en termes de stabilité et d'activité. Ainsi, malgré une surtension requise relativement élevée, **[Co(bapbpy)Cl]Cl** se révèle être un catalyseur de réduction des protons efficace et robuste en milieu organique. De premières expériences encourageantes ont été menées en milieu aqueux et feront l'objet de plus amples développements dans la poursuite de ce travail au sein du laboratoire.

Conclusions et perspectives

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du développement des cellules photo-électrocatalytiques de réduction des protons en H₂, l'objectif étant de participer à l'élaboration d'une photocathode moléculaire de production de H₂ à travers la compréhension de différents paramètres relatifs à sa préparation. Dans ce cadre, la construction de ce type de dispositif complexe a été décomposée en trois étapes fondamentales qui ont alors pu être étudiées indépendamment les unes des autres.

Dans un premier temps, l'évaluation de méthodes de couplage pour la construction de liens covalents entre différents motifs photosensibilisateurs métallo-organiques et centres redox-actifs a été réalisée, permettant la préparation et la caractérisation de quatre nouvelles dyades photo-actives.

- Assemblé par une approche de « chimie click », le complexe hétéro-binucléaire **Ru-Cu** a fait l'objet de caractérisations spectroscopique et électrochimique variées. Ces études ont permis de mettre en évidence l'existence d'un *processus de transfert d'électrons photo-induits capable de générer un centre métallique réduit*, ce qui constitue une étape capitale dans le contexte de la photosynthèse artificielle.
- Un nouveau polyoxomolybdate hybride photo-actif **POM-Ir** a été obtenu *via* une réaction de couplage de Sonogashira. Ce nouvel assemblage moléculaire s'est révélé *capable de photo-accumuler jusqu'à six électrons* au sein du motif POM, dans un environnement acide compatible avec la réduction des protons.
- La synthèse des complexes hétéro-binucléaires **Ru-Co** et **Ir-Co** a, quant à elle, reposée sur le recours à un ligand dinucléant construit pas-à-pas sur le motif photosensibilisateur. Malgré de premières caractérisations spectroscopiques encourageantes, *la faible solubilité de ces dyades*, probablement liées à leur caractère polycationique, a malheureusement limité leur étude en condition homogène.

La caractérisation des différents assemblages moléculaires obtenus a mis en évidence l'intérêt de la construction de tels systèmes moléculaires, permettant de générer des transferts d'électron photo-induits sous illumination visible. Dans certains cas, les développements synthétiques peuvent être limités par la faible solubilité de certaines des dyades synthétisées. Dans ce contexte, l'introduction de fonctions d'ancrage *en amont de la réaction de couplage* avec un centre redox-actif constitue un point de développement intéressant pour la poursuite de ces travaux. Cette

approche permet d'envisager à terme, l'assemblage d'une unité redox-active directement sur surface, par réaction avec un photosensibilisateur chimisorbé sur un film d'oxyde métallique conducteur.

Dans un second temps, deux méthodologies de synthèse permettant la fonctionnalisation de complexes polypyridiniques de ruthénium par des groupements d'ancrage, de type phosphonique ($-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{Et}_2$), ont été évaluées.

- La voie de synthèse organométallique initialement identifiée a ainsi permis d'accéder à certains des dérivés tétraphosphonates désirés, mais apparaît néanmoins peu polyvalente. En particulier, la préparation de **RuP₄-phendione**, intermédiaire synthétique clef, n'a pas pu être réalisée. Par ailleurs, nous avons mis en évidence que cette voie de synthèse conduisait systématiquement à une hydrolyse partielle des fonctions esters introduites. En parallèle, *la méthodologie développée par S. Rau offre une alternative intéressante* grâce notamment à l'introduction des ligands di-imine fonctionnalisés en fin de procédure.
- Une nouvelle série de complexes disposant de quatre esters phosphoniques et de groupements fonctionnels permettant leur couplage ultérieur avec des unités catalytiques a ainsi pu être synthétisée et caractérisée. De façon intéressante, *l'introduction de ces fonctions d'ancrage ne modifie pas les propriétés chimiques des colorants synthétisés.*
- Le greffage de ces nouveaux photosensibilisateurs à la surface de films nanostructurés d'oxyde de nickel a ensuite été entrepris, permettant la préparation d'une première série de photo-électrodes. En milieu aqueux, ces dispositifs ont révélés *des propriétés photo-électrochimiques encourageantes, en termes de performances et de stabilité.*
- La construction d'une photocathode moléculaire de réduction des protons de l'eau a été réalisée par une approche de co-greffage. **NiO | RuP₄-bpy-CoP** a été caractérisée par l'ensemble des techniques disponibles au laboratoire et évalué dans des conditions photo-électrochimiques pertinentes, révélant *des photocourants cathodiques stables de l'ordre de $-1.4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.*

Disposant désormais d'une série de complexes polypyridiniques de ruthénium pouvant être greffés à la surface de films d'oxydes métalliques conducteurs, le développement d'une large gamme de dyades *via* les méthodologies développées au cours du premier chapitre peut être envisagé. Dans ce cadre, *le complexe RuP₄-epip offre des perspectives nombreuses en termes de variété de réactions possibles (couplage pallado-catalysé, cycloaddition) comme en termes de mises en œuvre (couplage en solution ou sur surface).* Par ailleurs, des études photophysiques, réalisées sur les différentes photo-électrodes préparées dans le cadre de ces travaux, sont actuellement en cours et devraient permettre d'expliquer les performances nettement supérieures de **NiO | RuP₄-dppz**.

Enfin, la préparation, la caractérisation et l'évaluation des propriétés électrocatalytiques de réduction des protons d'une série de nouveaux catalyseurs polypyridiniques de cobalt et de nickel ont été réalisées.

- En milieu organique, les complexes étudiés se sont tous révélés actifs dans le contexte de la réduction électrocatalytique des protons. L'étude électrochimique détaillée du complexe **[Co(bapbpy)Cl]Cl** a mis en évidence l'existence de quatre mécanismes différents de production d'hydrogène, selon la force de l'acide utilisé.
- Grâce à l'utilisation des outils méthodologiques les plus récents, nous avons réalisé une évaluation comparative des propriétés catalytiques de **[Co(bapbpy)Cl]Cl** avec les catalyseurs de référence de la littérature. **[Co(bapbpy)Cl]Cl** constitue ainsi un catalyseur de réduction des protons efficace et robuste en milieu organique.
- Le recours à l'analyse du pied des vagues catalytiques (« *foot-of-the-wave analysis* »), ainsi qu'à une analyse mathématique des processus de transferts couplés proton/électron a permis d'accéder à des informations cinétiques et mécanistiques, caractéristiques du complexe étudié. Une série d'hypothèses mécanistiques relativement détaillées des différents cycles catalytiques identifiés a ainsi pu être proposée. Une étude théorique, réalisée en collaboration avec M. Field de l'Institut de Biologie Structurale de Grenoble (IBS), est actuellement en cours afin de confirmer la validité de nos hypothèses.

Ces études électrochimiques en milieu organique ont démontré que cette série de composés offrait des propriétés de catalyse de réduction des protons intéressantes, tant en termes d'efficacité qu'en terme de robustesse. La poursuite de ces travaux s'intéressera notamment à l'étude des propriétés électrocatalytiques de ces complexes polypyridiniques dans un environnement aqueux, pertinent dans le cadre de la réduction des protons. Par ailleurs, la construction d'une nouvelle dyade de type Ru-Co, incorporant le motif polypyridinique *bapbpy*, a été initiée.

Grâce à la mise au point de méthodes de couplage modulaires et performantes, à l'introduction de fonctions d'ancrage au sein d'unités photosensibilisatrices et au développement d'une famille de complexes polypyridiniques efficace et robuste, ces travaux ont permis de développer les outils nécessaires à l'élaboration d'une photocathode moléculaire de production d'hydrogène.

Références

- (1) Singh, A.; Spiccia, L. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257, 2607.
- (2) Young, K. J.; Martini, L. A.; Milot, R. L.; Iii, R. C.; Batista, V. S.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *Coord Chem Rev* **2012**, 256, 2503.
- (3) Liu, X.; Wang, F. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, 1115.
- (4) Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M. *Angewandte Chemie* **2011**, 50, 7238.
- (5) Dempsey, J. L.; Brunschwig, B. S.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1995.
- (6) Rakowski Dubois, M.; Dubois, D. L. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1974.
- (7) Andreiadis, E. S.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M.; Artero, V. *Photochemistry and photobiology* **2011**, 87, 946.
- (8) Ashford, D. L.; Sherman, B. D.; Binstead, R. A.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Angewandte Chemie* **2015**, 54, 4778.
- (9) Alibabaei, L.; Brennaman, M. K.; Norris, M. R.; Kalanyan, B.; Song, W.; Losego, M. D.; Concepcion, J. J.; Binstead, R. A.; Parsons, G. N.; Meyer, T. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, 110, 20008.
- (10) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Brennaman, M. K.; Hoertz, P. G.; Patrocínio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42, 1954.
- (11) Ding, X.; Gao, Y.; Zhang, L.; Yu, Z.; Liu, J.; Sun, L. *ACS Catalysis* **2014**, 4, 2347.
- (12) Gao, Y.; Ding, X.; Liu, J.; Wang, L.; Lu, Z.; Li, L.; Sun, L. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 4219.
- (13) Li, L.; Duan, L.; Xu, Y.; Gorlov, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem Commun (Camb)* **2010**, 46, 7307.
- (14) Tennakone, K.; Kumarasinghe, A. R.; Sirimanne, P. M.; Kumara, G. R. R. A. *Thin Solid Films* **1995**, 261, 307.
- (15) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 8940.
- (16) Odobel, F.; Pellegrin, Y. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, 4, 2551.
- (17) Hamd, W.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fize, J.; Muller, G.; Leyris, A.; Matheron, M.; Courtin, E.; Fontecave, M.; Sanchez, C.; Artero, V.; Laberty-Robert, C. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability* **2013**, 1.
- (18) Yu, M.; Natu, G.; Ji, Z.; Wu, Y. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3, 1074.
- (19) Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. *Nature* **1997**, 389, 939.
- (20) Nattestad, A.; Zhang, X.; Bach, U.; Cheng, Y.-B. *PHOTOE* **2011**, 1, 011103.
- (21) Renaud, A.; Chavillon, B.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boujtita, M.; Pauporte, T.; Cario, L.; Jolic, S.; Odobel, F. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 14353.
- (22) Odobel, F.; Pellegrin, Y.; Gibson, E. A.; Hagfeldt, A.; Smeigh, A. L.; Hammarström, L. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, 2414.

- (23) Morandeira, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1721.
- (24) Morandeira, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 19403.
- (25) Borgström, M.; Blart, E.; Boschloo, G.; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 22928.
- (26) D'Amario, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 19556.
- (27) Ardo, S.; Meyer, G. J. *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 115.
- (28) Huang, Z.; He, M.; Yu, M.; Click, K.; Beauchamp, D.; Wu, Y. *Angewandte Chemie* **2015**, *54*, 6857.
- (29) Weideler, M.; Powar, S.; Kast, H.; Yu, Z.; Boix, P. P.; Li, C.; Mullen, K.; Geiger, T.; Kuster, S.; Nuesch, F.; Bach, U.; Mishra, A.; Bauerle, P. *Chemistry, an Asian journal* **2014**, *9*, 3251.
- (30) Mishra, A.; Fischer, M. K.; Bauerle, P. *Angewandte Chemie* **2009**, *48*, 2474.
- (31) Pujari, S. P.; Scheres, L.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 6322.
- (32) Massin, J.; Ducasse, L.; Toupance, T.; Olivier, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 10677.
- (33) Queffelec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. *Chemical reviews* **2012**, *112*, 3777.
- (34) O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (35) Zhang, L.; Cole, J. M. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 3427.
- (36) Pellegrin, Y.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Renaud, A.; Chavillon, B.; Szuwarski, N.; Boujtita, M.; Cario, L.; Jobic, S.; Jacquemin, D.; Odobel, F. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *219*, 235.
- (37) Berben, L. A.; Peters, J. C. *Chem Commun (Camb)* **2010**, *46*, 398.
- (38) Scherer, M. R. J.; Muresan, N. M.; Steiner, U.; Reisner, E. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 10453.
- (39) Muresan, N. M.; Willkomm, J.; Mersch, D.; Vaynzof, Y.; Reisner, E. *Angewandte Chemie* **2012**, *51*, 12749.
- (40) Massin, J.; Bräutigam, M.; Kaeffer, N.; Queyriaux, N.; Field, M. J.; Schacher, F. H.; Popp, J.; Chavarot-Kerlidou, M.; Dietzek, B.; Artero, V. *Interface Focus* **2015**, *5*.
- (41) Kaeffer, N.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 1286.
- (42) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 17544.
- (43) Castillo, C. E.; Gennari, M.; Stoll, T.; Fortage, J.; Deronzier, A.; Collomb, M. N.; Sandroni, M.; Légalité, F.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Delacote, C.; Boujtita, M.; Odobel, F.; Rannou, P.; Sadki, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 5806.
- (44) Li, L.; Duan, L.; Wen, F.; Li, C.; Wang, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 988.
- (45) Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8570.
- (46) Gardner, J. M.; Beyler, M.; Karnahl, M.; Tschierlei, S.; Ott, S.; Hammarstrom, L. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 19322.
- (47) Braumuller, M.; Schulz, M.; Sorsche, D.; Pfeffer, M.; Schaub, M.; Popp, J.; Park, B. W.; Hagfeldt, A.; Dietzek, B.; Rau, S. *Dalton transactions* **2015**, *44*, 5577.

- (48) Ji, Z.; He, M.; Huang, Z.; Ozkan, U.; Wu, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11696.
- (49) Fihri, A.; Artero, V.; Razavet, M.; Baffert, C.; Leibl, W.; Fontecave, M. *Angewandte Chemie* **2008**, *47*, 564.
- (50) Tong, L.; Iwase, A.; Nattestad, A.; Bach, U.; Weidener, M.; Götz, G.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Amal, R.; Wallace, G. G.; Mozer, A. J. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 9472.
- (51) Fan, K.; Li, F.; Wang, L.; Daniel, Q.; Gabrielsson, E.; Sun, L. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, *16*, 25234.
- (52) Li, F.; Fan, K.; Xu, B.; Gabrielsson, E.; Daniel, Q.; Li, L.; Sun, L. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 9153.
- (53) Du, P.; Eisenberg, R. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6012.
- (54) Lubitz, W.; Ogata, H.; Rudiger, O.; Reijerse, E. *Chemical reviews* **2014**, *114*, 4081.
- (55) Nicolet, Y.; Piras, C.; Legrand, P.; Hatchikian, C. E.; Fontecilla-Camps, J. C. *Structure* **1999**, *7*, 13.
- (56) Tard, C.; Pickett, C. J. *Chemical reviews* **2009**, *109*, 2245.
- (57) Canaguier, S.; Vaccaro, L.; Artero, V.; Ostermann, R.; Pecaut, J.; Field, M. J.; Fontecave, M. *Chemistry* **2009**, *15*, 9350.
- (58) Rauchfuss, T. B. *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 2107.
- (59) Gloaguen, F.; Rauchfuss, T. B. *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 100.
- (60) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 3982.
- (61) Brown, G. M.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Endicott, J. F.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 1298.
- (62) Krishnan, C. V.; Creutz, C.; Mahajan, D.; Schwarz, H. A.; Sutin, N. *Israel Journal of Chemistry* **1982**, *22*, 98.
- (63) Krishnan, C. V.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 2141.
- (64) Razavet, M.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorganic chemistry* **2005**, *44*, 4786.
- (65) Hu, X.; Cossairt, B. M.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S.; Peters, J. C. *Chemical Communications* **2005**, 4723.
- (66) Jacques, P. A.; Artero, V.; Pecaut, J.; Fontecave, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2009**, *106*, 20627.
- (67) Queyriaux, N.; Jane, R. T.; Massin, J.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 304-305, 3.
- (68) Marinescu, S. C.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, *109*, 15127.
- (69) Smolentsev, G.; Guda, A.; Zhang, X.; Haldrup, K.; Andreiadis, E.; Chavarot-Kerlidou, M.; Canton, S. E.; Nachttegaal, M.; Artero, V.; Sundstrom, V. *The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces* **2013**, *117*, 17367.
- (70) Bhattacharjee, A.; Andreiadis, E. S.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M.; Field, M. J.; Artero, V. *Chemistry* **2013**, *19*, 15166.
- (71) Wiedner, E. S.; Appel, A. M.; DuBois, D. L.; Bullock, R. M. *Inorganic chemistry* **2013**, *52*, 14391.
- (72) Koelle, U.; Paul, S. *Inorganic chemistry* **1986**, *25*, 2689.
- (73) Costentin, C.; Dridi, H.; Saveant, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13727.
- (74) Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Chem Commun (Camb)* **2011**, *47*, 12456.
- (75) Solis, B. H.; Hammes-Schiffer, S. *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 11252.

- (76) Creutz, C.; Sutin, N. *Coordination Chemistry Reviews* **1985**, *64*, 321.
- (77) Krishnan, C. V.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 2005.
- (78) Khnayzer, R. S.; Thoi, V. S.; Nippe, M.; King, A. E.; Jurss, J. W.; El Roz, K. A.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Castellano, F. N. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 1477.
- (79) Nippe, M.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; Zee, D. Z.; Olaiya, B. S.; Head-Gordon, M.; Chang, C. J.; Castellano, F. N.; Long, J. R. *Chemical Science* **2013**, *4*, 3934.
- (80) Rodenberg, A.; Oraziotti, M.; Probst, B.; Bachmann, C.; Alberto, R.; Baldrige, K. K.; Hamm, P. *Inorganic chemistry* **2015**, *54*, 646.
- (81) Xie, J.; Zhou, Q.; Li, C.; Wang, W.; Hou, Y.; Zhang, B.; Wang, X. *Chem Commun (Camb)* **2014**, *50*, 6520.
- (82) Sun, Y.; Sun, J.; Long, J. R.; Yang, P.; Chang, C. J. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 118.
- (83) Bachmann, C.; Guttentag, M.; Spingler, B.; Alberto, R. *Inorganic chemistry* **2013**, *52*, 6055.
- (84) Jurss, J. W.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; El Roz, K. A.; Nichols, E. M.; Head-Gordon, M.; Long, J. R.; Castellano, F. N.; Chang, C. J. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4954.
- (85) Bigi, J. P.; Hanna, T. E.; Harman, W. H.; Chang, A.; Chang, C. J. *Chem Commun (Camb)* **2010**, *46*, 958.
- (86) Deponti, E.; Luisa, A.; Natali, M.; Iengo, E.; Scandola, F. *Dalton transactions* **2014**, *43*, 16345.
- (87) Tong, L.; Zong, R.; Thummel, R. P. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4881.
- (88) Schulz, M.; Karnahl, M.; Schwalbe, M.; Vos, J. G. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 1682.
- (89) Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H. *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, *2006*, 51.
- (90) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004.
- (91) Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Balzani, V., Campagna, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 280, p 117.
- (92) Fihri, A.; Artero, V.; Pereira, A.; Fontecave, M. *Dalton transactions* **2008**, 5567.
- (93) Ettetdgui, J.; Neumann, R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4.
- (94) Ramachandra, S.; Schuermann, K. C.; Edafe, F.; Belser, P.; Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M.; De Cola, L. *Inorganic chemistry* **2011**, *50*, 1581.
- (95) Andreiadis, E. S.; Jacques, P. A.; Tran, P. D.; Leyris, A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Jousselme, B.; Matheron, M.; Pecaut, J.; Palacin, S.; Fontecave, M.; Artero, V. *Nature chemistry* **2013**, *5*, 48.
- (96) Gagne, R. R. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 6709.
- (97) Herrero, C.; Batchelor, L.; Baron, A.; El Ghachtouli, S.; Sheth, S.; Guillot, R.; Vauzeilles, B.; Sircoglou, M.; Mallah, T.; Leibl, W.; Aukauloo, A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 494.
- (98) Baron, A.; Herrero, C.; Quaranta, A.; Charlot, M.-F.; Leibl, W.; Vauzeilles, B.; Aukauloo, A. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 5985.
- (99) Quaranta, A.; Lachaud, F.; Herrero, C.; Guillot, R.; Charlot, M.-F.; Leibl, W.; Aukauloo, A. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 8201.

- (100) Addison, A. W.; Carpenter, M.; Lau, L. K. M.; Wicholas, M. *Inorganic chemistry* **1978**, *17*, 1545.
- (101) Hanss, D.; Wenger, O. S. *Inorganic chemistry* **2009**, *48*, 671.
- (102) Zhang, P.; Jacques, P. A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Wang, M.; Sun, L.; Fontecave, M.; Artero, V. *Inorganic chemistry* **2012**, *51*, 2115.
- (103) Matt, B.; Fize, J.; Moussa, J.; Amouri, H.; Pereira, A.; Artero, V.; Izzet, G.; Proust, A. *Energy Environ Sci* **2013**, *6*, 1504.
- (104) Iali, W.; Lanoe, P.-H.; Torelli, S.; Jouvenot, D.; Loiseau, F.; Lebrun, C.; Hamelin, O.; Ménage, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 8415.
- (105) Berera, R.; Grondelle, R.; Kennis, J. T. M. *Photosynthesis Research* **2009**, *101*, 105.
- (106) Pellegrin, Y.; Odobel, F. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 2578.
- (107) Elliott, K. J.; Harriman, A.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Mayer, C. R.; Odobel, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 8767.
- (108) Konduri, R.; de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K.; MacDonnell, F. M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11621.
- (109) Kim, M. J.; Konduri, R.; Ye, H. W.; MacDonnell, F. M.; Puntoriero, F.; Serroni, S.; Campagna, S.; Holder, T.; Kinsel, G.; Rajeshwar, K. *Inorganic chemistry* **2002**, *41*, 2471.
- (110) Sadakane, M.; Steckhan, E. *Chemical reviews* **1998**, *98*, 219.
- (111) Lorion, M. M.; Matt, B.; Alves, S.; Proust, A.; Poli, G.; Oble, J.; Izzet, G. *Chemistry* **2013**, *19*, 12607.
- (112) Rinfray, C.; Renaudineau, S.; Izzet, G.; Proust, A. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 8575.
- (113) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. *Organometallics* **2012**, *31*, 35.
- (114) Liu, S.; Tang, Z. *Nano Today* **2010**, *5*, 267.
- (115) Keyes, T. E.; Gicquel, E.; Guerin, L.; Forster, R. J.; Hultgren, V.; Bond, A. M.; Wedd, A. G. *Inorganic chemistry* **2003**, *42*, 7897.
- (116) Goldsmith, J. I.; Hudson, W. R.; Lowry, M. S.; Anderson, T. H.; Bernhard, S. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7502.
- (117) Lowry, M. S.; Goldsmith, J. I.; Slinker, J. D.; Rohl, R.; Pascal, R. A.; Malliaras, G. G.; Bernhard, S. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5712.
- (118) Zhang, J.; Bond, A. M.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, S. A.; Pringle, J. M.; Mariotti, A. W. A.; Glowinski, A. F.; Wedd, A. G. *Inorganic chemistry* **2005**, *44*, 5123.
- (119) Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Müller, A.; Pope, M. *Polyoxometalate Molecular Science*; Springer Netherlands, 2003.
- (120) Artero, V.; Proust, A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, *2000*, 2393.
- (121) Canton, S. E.; Zhang, X.; Zhang, J.; van Driel, T. B.; Kjaer, K. S.; Haldrup, K.; Chabera, P.; Harlang, T.; Suarez-Alcantara, K.; Liu, Y.; Pérez, J.; Bordage, A.; Pápai, M.; Vankó, G.; Jennings, G.; Kurtz, C. A.; Rovezzi, M.; Glatzel, P.; Smolentsev, G.; Uhlig, J.; Dohn, A. O.; Christensen, M.; Galler, A.; Gawelda, W.; Bressler, C.; Lemke, H. T.; Møller, K. B.; Nielsen, M. M.; Lomoth, R.; Wärnmark, K.; Sundström, V. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 1972.
- (122) Downward, A. M.; Jane, R. T.; Polson, M. I.; Moore, E. G.; Hartshorn, R. M. *Dalton transactions* **2012**, *41*, 14425.
- (123) Ishizuka, T.; Tobita, K.; Yano, Y.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Fukuzumi, S.; Kojima, T. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18570.

- (124) Bolger, J.; Gourdon, A.; Ishow, E.; Launay, J.-P. *Inorganic chemistry* **1996**, *35*, 2937.
- (125) Indelli, M. T.; Scandola, F.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Sour, A. *Inorganic chemistry* **1996**, *35*, 303.
- (126) Chao, H.; Li, R.-H.; Jiang, C.-W.; Li, H.; Ji, L.-N.; Li, X.-Y. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 1920.
- (127) Seth, S. K.; Mandal, S.; Purkayastha, P.; Gupta, P. *Polyhedron* **2015**, *95*, 14.
- (128) de Tacconi, N. R.; Chitakunye, R.; MacDonnell, F. M.; Lezna, R. O. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 497.
- (129) Sapp, S. A.; Elliott, C. M.; Contado, C.; Caramori, S.; Bignozzi, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11215.
- (130) Grassini-Strazza, G.; Isola, S. *Journal of Chromatography A* **1978**, *154*, 122.
- (131) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595.
- (132) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 1063.
- (133) Grätzel, M. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1788.
- (134) Koops, S. E.; O'Regan, B. C.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4808.
- (135) Reynal, A.; Palomares, E. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 4509.
- (136) Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10720.
- (137) Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16835.
- (138) Kuang, D.; Ito, S.; Wenger, B.; Klein, C.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4146.
- (139) Chen, C.-Y.; Wu, S.-J.; Wu, C.-G.; Chen, J.-G.; Ho, K.-C. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5822.
- (140) Hanson, K.; Brennaman, M. K.; Luo, H.; Glasson, C. R. K.; Concepcion, J. J.; Song, W.; Meyer, T. J. *ACS applied materials & interfaces* **2012**, *4*, 1462.
- (141) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorganic chemistry* **1978**, *17*, 3334.
- (142) Zaban, A.; Ferrere, S.; Gregg, B. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 452.
- (143) Sotomayor, J.; Will, G.; Fitzmaurice, D. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 685.
- (144) Will, G.; Boschloo, G.; Rao, S. N.; Fitzmaurice, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8067.
- (145) Zabri, H.; Gillaizeau, I.; Bignozzi, C. A.; Caramori, S.; Charlot, M. F.; Cano-Boquera, J.; Odobel, F. *Inorganic chemistry* **2003**, *42*, 6655.
- (146) Caramori, S.; Cristino, V.; Argazzi, R.; Meda, L.; Bignozzi, C. A. *Inorganic chemistry* **2010**, *49*, 3320.
- (147) Ashford, D. L.; Song, W.; Concepcion, J. J.; Glasson, C. R.; Brennaman, M. K.; Norris, M. R.; Fang, Z.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 19189.
- (148) Norris, M. R.; Concepcion, J. J.; Glasson, C. R. K.; Fang, Z.; Lapidés, A. M.; Ashford, D. L.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Inorganic chemistry* **2013**, *52*, 12492.

- (149) Kappe, C. O. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6250.
- (150) Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225.
- (151) Rau, S.; Schäfer, B.; Grüßing, A.; Schebesta, S.; Lamm, K.; Vieth, J.; Görls, H.; Walther, D.; Rudolph, M.; Grummt, U. W.; Birkner, E. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 4496.
- (152) Greene, D.; Mingos, D. M. *Transition Met Chem* **1991**, *16*, 71.
- (153) Sun, Y.; Machala, M. L.; Castellano, F. N. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *363*, 283.
- (154) Anderson, T. J.; Scott, J. R.; Millett, F.; Durham, B. *Inorganic chemistry* **2006**, *45*, 3843.
- (155) Cadierno, V.; Crochet, P.; Garcia-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Dalton transactions* **2004**, 3635.
- (156) Yamamoto, Y.; Tanase, T.; Sudoh, C.; Turuta, T. *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *569*, 29.
- (157) Menéndez, C.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2775.
- (158) Le Bozec, H.; Ouzzine, K.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 2768.
- (159) Chiorboli, C.; Fracasso, S.; Ravaglia, M.; Scandola, F.; Campagna, S.; Wouters, K. L.; Konduri, R.; MacDonnell, F. M. *Inorganic chemistry* **2005**, *44*, 8368.
- (160) Arrigo, A.; Santoro, A.; Indelli, M. T.; Natali, M.; Scandola, F.; Campagna, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 818.
- (161) Konduri, R.; Ye, H. W.; MacDonnell, F. M.; Serroni, S.; Campagna, S.; Rajeshwar, K. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, *41*, 3185.
- (162) Kalyanasundaram, K. *Coordination Chemistry Reviews* **1982**, *46*, 159.
- (163) Rillema, D. P.; Blanton, C. B.; Shaver, R. J.; Jackman, D. C.; Boldaji, M.; Bundy, S.; Worl, L. A.; Meyer, T. J. *Inorganic chemistry* **1992**, *31*, 1600.
- (164) Gillaizeau-Gauthier, I.; Odobel, F.; Alebbi, M.; Argazzi, R.; Costa, E.; Bignozzi, C. A.; Qu, P.; Meyer, G. J. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6073.
- (165) Windle, C. D.; Pastor, E.; Reynal, A.; Whitwood, A. C.; Vaynzof, Y.; Durrant, J. R.; Perutz, R. N.; Reisner, E. *Chemistry* **2015**, *21*, 3746.
- (166) Terada, K.; Kobayashi, K.; Haga, M.-a. *Dalton transactions* **2008**, 4846.
- (167) Wood, C. J.; Summers, G. H.; Clark, C. A.; Kaeffer, N.; Braeutigam, M.; Carbone, L. R.; D'Amario, L.; Fan, K.; Farre, Y.; Narbey, S.; Oswald, F.; Stevens, L. A.; Parmenter, C. D. J.; Fay, M. W.; La Torre, A.; Snape, C. E.; Dietzek, B.; Dini, D.; Hammarstrom, L.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Sun, L.; Artero, V.; Gibson, E. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**.
- (168) Swierk, J. R.; McCool, N. S.; Saunders, T. P.; Barber, G. D.; Mallouk, T. E. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 10974.
- (169) Agnès, C.; Arnault, J.-C.; Omnès, F.; Joussetme, B.; Billon, M.; Bidan, G.; Mailley, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 11647.
- (170) Liu, G.; Klein, A.; Thissen, A.; Jaegermann, W. *Surface Science* **2003**, *539*, 37.
- (171) Karunadasa, H. I.; Montalvo, E.; Sun, Y.; Majda, M.; Long, J. R.; Chang, C. J. *Science* **2012**, *335*, 698.
- (172) Karunadasa, H. I.; Chang, C. J.; Long, J. R. *Nature* **2010**, *464*, 1329.
- (173) Berggren, G.; Adamska, A.; Lambert, C.; Simmons, T. R.; Esselborn, J.; Atta, M.; Gambarelli, S.; Mouesca, J. M.; Reijerse, E.; Lubitz, W.; Happe, T.; Artero, V.; Fontecave, M. *Nature* **2013**, *499*, 66.
- (174) Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 62.

- (175) Bonnet, S.; Siegler, M. A.; Costa, J. S.; Molnar, G.; Bousseksou, A.; Spek, A. L.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Chem Commun (Camb)* **2008**, 5619.
- (176) Molenbroek, E.; Straathof, N.; Duck, S.; Rashid, Z.; van Lenthe, J. H.; Lutz, M.; Gandubert, A.; Klein Gebbink, R. J.; De Cola, L.; Bonnet, S. *Dalton transactions* **2013**, 42, 2973.
- (177) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, 1349.
- (178) Singh, W. M.; Mirmohades, M.; Jane, R. T.; White, T. A.; Hammarstrom, L.; Thapper, A.; Lomoth, R.; Ott, S. *Chem Commun (Camb)* **2013**, 49, 8638.
- (179) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. *Dalton transactions* **2013**, 42, 334.
- (180) Kashif, M. K.; Nippe, M.; Duffy, N. W.; Forsyth, C. M.; Chang, C. J.; Long, J. R.; Spiccia, L.; Bach, U. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 5527.
- (181) Kashif, M. K.; Axelson, J. C.; Duffy, N. W.; Forsyth, C. M.; Chang, C. J.; Long, J. R.; Spiccia, L.; Bach, U. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 16646.
- (182) Sun, Y.; Bigi, J. P.; Piro, N. A.; Tang, M. L.; Long, J. R.; Chang, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 9212.
- (183) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Borau-Garcia, J.; Berlinguette, C. P. *Chem Commun (Camb)* **2011**, 47, 4249.
- (184) Gamba, I.; Mutikainen, I.; Bouwman, E.; Reedijk, J.; Bonnet, S. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2013, 115.
- (185) Tiede, D. M.; Mulfort, K. L.; Scott, A. M.; Bender, S. L.; Poluektov, O. G.; Utschig, L. M.; Chen, L. X.; Mardis, K. L. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2010**, 240, 1.
- (186) Fourmond, V.; Jacques, P. A.; Fontecave, M.; Artero, V. *Inorganic chemistry* **2010**, 49, 10338.
- (187) King, A. E.; Surendranath, Y.; Piro, N. A.; Bigi, J. P.; Long, J. R.; Chang, C. J. *Chemical Science* **2013**, 4, 1578.
- (188) Fourmond, V.; Canaguier, S.; Golly, B.; Field, M. J.; Fontecave, M.; Artero, V. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 2417.
- (189) Wiedner, E. S.; Roberts, J. A.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; DuBois, D. L.; Bullock, R. M. *Inorganic chemistry* **2013**, 52, 9975.
- (190) Widegren, J. A.; Finke, R. G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 198, 317.
- (191) Hulley, E. B.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 18058.
- (192) McCarthy, B. D.; Donley, C. L.; Dempsey, J. L. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2827.
- (193) Artero, V.; Fontecave, M. *Chemical Society reviews* **2013**, 42, 2338.
- (194) Savéant, J. M. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*; Wiley, 2006.
- (195) Costentin, C.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 819.
- (196) Efros, L. L.; Thorp, H. H.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. *Inorganic chemistry* **1992**, 31, 1722.
- (197) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Saveant, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 11235.
- (198) Costentin, C.; Savéant, J.-M. *ChemElectroChem* **2014**, 1, 1226.
- (199) Artero, V.; Saveant, J. M. *Energy Environ Sci* **2014**, 7, 3808.
- (200) Costentin, C.; Passard, G.; Saveant, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 5461.

Références

(201) Frey, J.; Kraus, T.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 7584.

Références

Partie expérimentale :

I. Solvants et produits chimiques

Tous les produits chimiques et solvants proviennent des sociétés Sigma-Aldrich, Azasynth, Strem, Oribase Pharma et Acros Organics et sont utilisés sans purification préalable. En particulier, le ligand *bmdcp-bpy* et le ligand L_{imox} proviennent de synthèses à façon, réalisées chez Azasynth et Oribase Pharma respectivement. Sauf indications contraires, les solvants n'ont pas été distillés avant leur utilisation.

II. Techniques et appareils de mesure

1. Chromatographie :

Les *chromatographies analytiques* sont réalisées sur gel de silice 60 M (0,20 mm) avec indicateur de fluorescence UV₂₅₄, déposé sur aluminium, ou sur oxyde d'aluminium neutre supporté sur une feuille de polyester (Macherey-Nagel). La présence des différents composés chimiques à séparer est révélée grâce à une lampe émettant dans le domaine UV (254 / 365 nm).

Deux techniques ont été retenues pour la réalisation des *chromatographies séparatives*. Dans un premier cas, celles-ci sont réalisées manuellement sur gel de silice 60 M de granulométrie 0,04-0,063 nm (Macherey-Nagel), ou sur alumine neutre (Macherey-Nagel). Dans un second cas, les chromatographies séparatives sont assistées par un dispositif Puriflash 450 (Interchim), avec des cartouches de silice pré-conditionnées (Interchim, Puriflash Silica HP 15 µm), après dépôt solide du produit à séparer sur Célite.

2. Synthèse par voie micro-onde :

Les synthèses par voie micro-onde ont été réalisées en tube scellés (de 5 ou 20 mL) au sein d'un réacteur micro-onde Discover SP (CEM Corporation) disposant d'une sonde infrarouge pour la détermination de la température du mélange réactionnel.

3. Spectroscopie d'absorption UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-visible en solution ont été enregistrés sur un appareil UV-1800 (Shimadzu) dans des cellules en quartz de 3 mL, offrant un trajet optique de 1 cm. Les spectres

d'absorption UV-visible des lames de NiO avant et après greffage ont été enregistrés sur un appareil Cary 60 UV-Vis (Agilent) disposant d'un porte-échantillon solide (*Cary 60 Solid Sample Holder, Agilent*).

4. Spectroscopie d'émission :

Les spectres d'émission ont été enregistrés en solution dégazée sur des appareils FP-8500 (Jasco) et LS50B (Perkin Elmer) dans des cellules en quartz de 3 mL, offrant un trajet optique de 1 cm.

5. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Les spectres RMN à une (^1H , ^{13}C , DEPT) et deux dimensions (COSY, HSQC) ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker Avance 300 MHz, équipé d'une sonde QNP. Dans chacun des cas, les solvants deutérés utilisés sont indiqués dans la description de la synthèse (*vide infra*). Les déplacements chimiques, notés δ , sont exprimés en partie par million (ppm) en utilisant le signal résiduel du solvant comme référence interne. Les spectres obtenus sont traités en utilisant le logiciel TOPSPIN (Bruker). Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz et les multiplicités des signaux observés sont désignées par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), q (quadruplet), hept. (heptuplet) et m (multiplet, pour des multiplicités supérieures à 7 ou des massifs dans lesquels plusieurs signaux sont superposés).

6. Spectrométrie de masse (ESI-MS) :

Les spectres de masse ont été enregistrés par Colette Lebrun au SCIB/INAC-CEA-Grenoble sur un appareil Thermoquest Finnigan LCQ à trappe d'ions utilisant la technique d'ionisation par électrospray (ESI-MS) en modes positif et négatif.

7. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) :

Les spectres RPE en bande X ont été enregistrés sur un appareil Bruker EMX, équipé d'un cryostat Oxford ESR 910 pour les études à basse température. La fréquence micro-onde (9.39 GHz) est calibrée grâce à un compteur de fréquence, et le champ magnétique par un gaussmètre RMN. Les spectres obtenus sont traités en utilisant le logiciel WIN-EPR (Bruker).

8. Diffraction des rayons X (DRX) :

La résolution des structures cristallographiques a été réalisée au SCIB/INAC/CEA-Grenoble par le Dr. Jacques Pécaut. La résolution a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Oxford-Diffraction XCalibur S kappa geometry (radiation $\text{K}\alpha^{\text{Mo}}$), monochromateur graphite $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

Partie expérimentale

Pour prévenir l'évaporation de molécules de solvants co-cristallisés, le cristal est enduit de graisse et les données sont collectées à 150 K. Le détecteur est placé à 4.5 cm du cristal. Le traitement et l'analyse des données ont été effectués à l'aide des logiciels : CrysAlisPro SUPERFLIP, Olex2-1.2ac2 et SHELXTL.

La représentation ORTEP des structures cristallographiques des complexes a été réalisée grâce au logiciel Mercury, avec des ellipsoïdes à 50 % de probabilité. De manière générale, l'anisotropie d'agitation thermique a été introduite pour tous les atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène. Ceux-ci ont été recherchés sur les cartes de densités électroniques et affinés avec un coefficient d'agitation thermique isotrope.

9. Caractérisations électrochimiques et électrocatalytiques:

i. Voltampérométrie cyclique :

Les expériences de voltampérométries cycliques analytiques ont été enregistrées sur un potentiostat SP-300 (Bio-logic), sous atmosphère d'azote et à température ambiante. Les cellules de mesure utilisées reposent sur un dispositif classique à trois électrodes consistant en une électrode de travail (carbone vitreux ou platine, selon les expériences), une électrode de référence Ag/AgCl de fabrication artisanale (consistant un fil d'argent plongé dans une solution de KCl 3 M, et séparé du mélange à analyser par un fritté Vycor) et une contre-électrode (fil de platine). Entre chacune des mesures, la surface de l'électrode de travail est polie sur un tapis abrasif avec une pâte diamantée. L'ensemble des mesures a été réalisé avec l'option de correction automatique de chute ohmique. Par ailleurs, l'addition de ferrocène en fin d'expérience permet finalement une calibration interne du système contre la pseudo-référence Fc^+/Fc . Pour les expériences de voltampérométries cycliques en conditions électrocatalytiques, le même dispositif a été utilisé. Les ajouts d'acides ont été réalisés grâce à une seringue Hamilton depuis des solutions-mères de plus forte concentration (100 mM, typiquement).

ii. Voltampérométrie à onde carrée :

Similairement, les expériences de voltampérométries à onde carrée ont été enregistrées sur un potentiostat SP-300 (Bio-logic), sous atmosphère d'azote et à température ambiante dans les cellules précédemment décrites. Typiquement, les paramètres retenus pour une expérience sont les suivants : hauteur de pulse : 25 mV ; largeur de pulse : 50 ms et valeur du pas : ± 10 mV. L'ensemble des mesures a été réalisé avec l'option de correction automatique de chute ohmique.

iii. Electrolyse à potentiel contrôlé :

Les expériences d'électrolyses à potentiel contrôlé ont été enregistrées sur un potentiostat SP-300 (Bio-logic), sous atmosphère d'azote et à température ambiante. Les cellules de mesure utilisées reposent sur un dispositif classique à trois électrodes consistant en une électrode de travail à mercure, une électrode de référence Ag/AgCl de fabrication artisanale (consistant un fil d'argent plongé dans une solution de KCl 3 M, et séparé du mélange à analyser par un fritté Vycor) et une contre-électrode (fil de platine), placée dans un compartiment séparé par un fritté. La potentielle dérive de l'électrode de référence Ag/AgCl au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé est évaluée en enregistrant un voltampérogramme cyclique d'une solution de ferrocène au début et à la fin de l'expérience. Une détection de H₂ en continu est réalisée par chromatographie en phase gaz sur un appareil Clarus 500 (Perkin Elmer) utilisant N₂ comme gaz vecteur, *via* une boucle d'injection de 100 µL analysant l'atmosphère du mélange réactionnel toutes les deux minutes.

10. Mesure de photocourants :

Les mesures de photocourants ont été réalisées dans des cellules spécifiques reposant sur un dispositif classique à trois électrodes. La lame de verre transparent conducteur évaluée constitue l'électrode de travail et est fixée à la cellule électrochimique par un système de pinces. La surface d'électrode en contact avec l'électrolyte est de 0.50 cm². Une électrode de référence Ag/AgCl de fabrication artisanale (consistant un fil d'argent plongé dans une solution de KCl 3 M, et séparé du mélange à analyser par un fritté Vycor) et une contre-électrode (fil de platine) complètent le dispositif. Les expériences de chrono-ampérométries ont été enregistrées sur un potentiostat SP-300 (Bio-logic), sous atmosphère d'azote et à température ambiante. Différents tampons aqueux ont été utilisés comme électrolyte support (tampon acétate ou tampon phosphate) et le complexe [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ comme accepteur d'électron irréversible en solution. Le dispositif a été illuminé sous irradiation alternée par une lampe Xe de 300 W (Newport), dont le faisceau était préalablement filtré pour éliminer les radiations IR (filtre liquide Spectra-Physics 6123 NS) et les radiations UV (filtre Spectra-Physics 59472 UV). La puissance lumineuse reçue par le dispositif a été ajustée à 60 mW.cm⁻² (environ 1 sun).

11. Spectroscopie photo-électronique X (XPS) :

Les analyses par XPS ont été réalisées au Laboratoire d'Electronique et de Technologies de l'Information (Grenoble) sur un appareil Versa Probe II (Physical Electronics) disposant d'un monochromateur à haute-résolution à source de rayons X Al-Kα à 1486.7 eV. L'énergie de l'analyseur

Partie expérimentale

a été fixée à 23 eV pour les analyses du niveau de cœur, permettant d'accéder à une résolution de 0.6 eV. Les spectres d'ensemble ont été enregistrés à des énergies de 117 eV. L'angle d'éjection des photo-électrons était de 45°, ce qui permet une profondeur de sondage d'environ 5 nm. L'ajustement de l'énergie des électrons issus des orbitales 1s du carbone à 248.8 eV sert de référence interne au système.

12. Analyse élémentaire :

Les analyses élémentaires ont été réalisées à l'Institut d'Analyses pour la Chimie de l'Université de Strasbourg sur un appareil "Flash 2000" (ThermoFisher Scientific) pour l'analyse simultanée des éléments C, H et N sur environ 1 mg d'échantillons solides ou liquide.

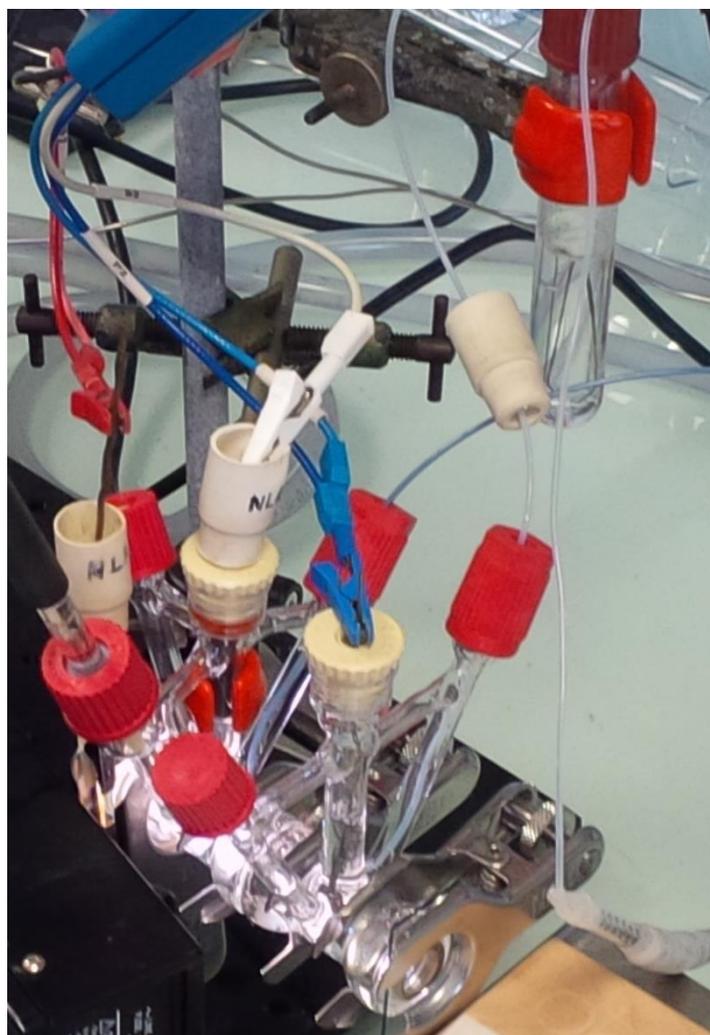
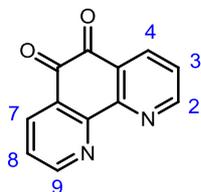


Figure 105. Montage typique de mesure de photocourant par chrono-ampérométrie sous irradiation alternée.

III. Synthèse : Chapitre II

[1,10]phenanthroline-5,6-dione (phendione)

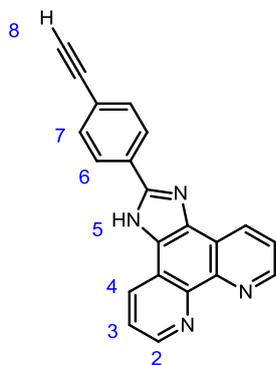
An ice-cold mixture of concentrated H_2SO_4 (50 mL) and HNO_3 (25 mL) was slowly added to a solid mixture of [1,10] phenanthroline (6 g, 33 mmol) and KBr (6 g, 50 mmol) under stirring. The mixture was heated to reflux for 4 h. During the course of the reaction, gaseous bromine was produced and trapped through a solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.5 M). The hot yellow solution was then poured over 1200 mL of crushed ice and carefully neutralized with sodium hydroxide until slightly acidic pH. Extraction of the aqueous phase with CH_2Cl_2 and removal of solvent under reduced pressure gave a bright yellow powder.

Yield 6.48 g, 93 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 9.12 (dd, $J = 4.7, 1.8$ Hz, $2\text{H}_{2/9}$), 8.51 (dd, $J = 7.9, 1.8$ Hz, $2\text{H}_{4/7}$), 7.59 (dd, $J = 7.9, 4.7$ Hz, $2\text{H}_{3/8}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ C_q : 178.79, 153.05, 128.22, C_H : 156.52, 137.41, 125.71 ppm

ESI-MS : m/z : 211.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$

2-(4-ethynylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phénanthroline (epip)

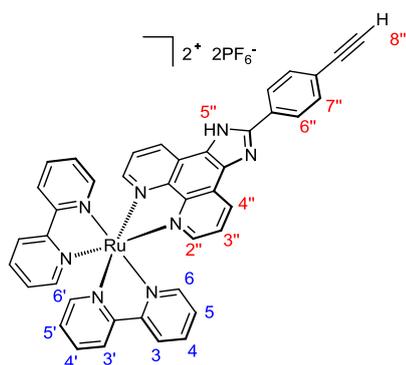
A solution of *phendione* (1.5 g, 7.1 mmol), 4-(ethynyl)benzaldehyde (923 mg, 7.1 mmol) and NH_4OAc (10.9 g, 142 mmol) in glacial acetic acid (150 mL) was heated to reflux for 4 hours. After cooling down, the reaction mixture was neutralized with NH_4OH . The resulting pale brown precipitate is collected, thoroughly washed with water and finally dried under vacuum.

Yield 2.12 g, 93 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO } d_6$) : δ 9.03 (dd, $J = 4.3, 1.7$ Hz, 2H_2), 8.92 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 2H_4), 8.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H_6), 7.82 (dd, $J = 8.1, 4.3$ Hz, 2H_3), 7.71 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H_7), 4.34 (s, 1H_8) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO } d_6$) : δ C_q : 149.91, 143.71, 130.47, 122.45, 121.64, 117.96, C_H : 147.82, 132.34, 129.62, 126.27, 123.25, 83.22, 82.31 ppm

ESI-MS : m/z : 321.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$

[Ru(bpy)₂(epip)](PF₆)₂ (Ru-epip)

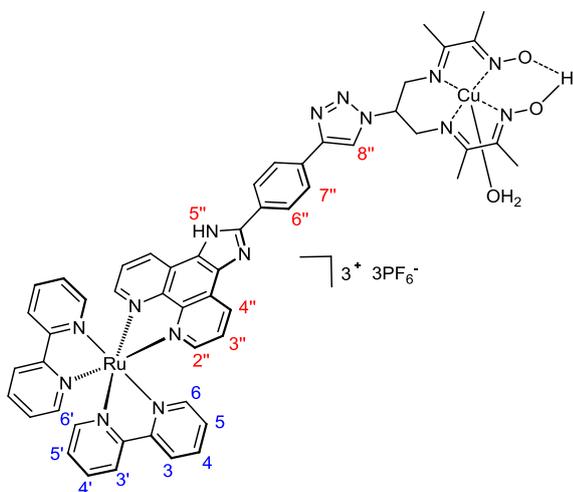
A solution of [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O (150 mg, 0.29 mmol) and *epip* (112 mg, 0.35 mmol) in a mixture of water (5 mL) and ethanol (10 mL) was put in a sealed tube before being subjected to microwave irradiation (120°C) for 1 h. Solvents were then removed under reduced pressure and the orange residue was purified by flash chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO₃, 80:20). After removal of volatiles, dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a bright orange precipitate, which was collected, washed with water, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 181 mg, 61 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.05 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H_{4''}), 8.54 (d, 8.2 Hz, 2H_{3/3'}), 8.51 (d, 8.2 Hz, 2H_{3/3'}), 8.31 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H_{6''}), 8.10 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H_{4/4'}), 8.06 – 7.94 (m, 4H_{4/4'+2''}), 7.85 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H_{6/6'}), 7.78 (dd, *J* = 8.2, 5.3 Hz, 2H_{3''}), 7.72 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H_{7''}), 7.59 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H_{6/6'}), 7.45 (t, *J* = 7.8, 2H_{5/5'}), 7.22 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H_{5/5'}), 3.58 (s, 1H_{8''}) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 158.23, 158.01, 151.30, 146.86, 137.76, 130.67, 125.98, 125.24, 124.88, C_H : 153.16, 152.92, 151.45, 138.82, 138.68, 133.76, 131.66, 128.55, 128.41, 127.72, 127.03, 125.15, 83.60, 81.16 ppm

ESI-MS : *m/z* : 366.6 [M-2PF₆]²⁺, 879.1 [M-PF₆]⁺

[Ru(bpy)₂(tpipd)Cu](PF₆)₂ (Ru-Cu)

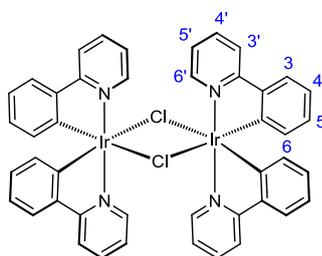
Ru-epip (80 mg, 0,078 mmol) and **Cu-N₃** (70 mg, 0.156 mmol) were dissolved in a degassed homogeneous solvent mixture of methanol, dichloromethane and water (3:3:1; 15 mL). Sodium ascorbate (80 mg, 0.39 mmol) and copper sulfate (8 mg, 0.031 mmol) were then added under argon. The reaction mixture was stirred at 50°C under argon in the dark over the weekend. The organic solvents were evaporated and the desired compound was precipitated by dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution. The orange precipitate was filtered, washed with water and dried under vacuum. The crude product was

purified by column chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO₃, 80:20). After removal of volatiles, dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a dark orange precipitate, which was collected, washed with water, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 65 mg, 55 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.04 (s *br*, 2H_{4''}), 8.53 (d, 8.2 Hz, 2H_{3/3'}), 8.50 (d, 8.2 Hz, 2H_{3/3'}), 8.44 (s *br*, 2H_{6''}), 8.11 (dd, *J* = 7.8 Hz, 2H_{4/4'}), 8.08 – 7.95 (m, 4H_{4/4'+2''}), 7.87 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H_{6/6'}), 7.80 (s *br*, 2H_{3''}), 7.61 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H_{6/6'}), 7.46 (dd, *J* = 6.4 Hz, 2H_{5/5'}), 7.23 (dd, *J* = 6.3 Hz, 2H_{5/5'}) ppm

ESI-MS : *m/z* : 1368.2 [M-PF₆]⁺, 611.0 [M-2PF₆]²⁺, 538.4 [M-3PF₆-H]²⁺, 359.1 [M-3PF₆]³⁺

[Ir(ppy)₂Cl₂]₂

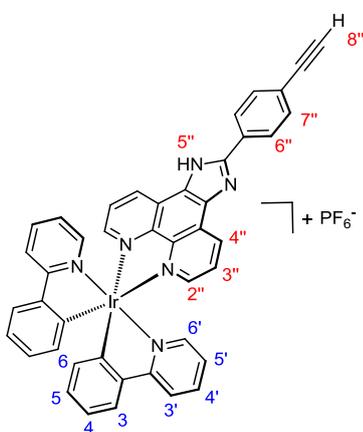
A solution of IrCl₃·3H₂O (1 g, 2.86 mmol) and 2-phenylpyridine (898 μL, 6.29 mmol) in a mixture of water (20 mL) and 2-methoxyethanol (60 mL) was heated to reflux overnight. After cooling down to room temperature, the resulting yellow precipitate was collected, washed with pentane, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 1.25 g, 82 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 9.24 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H_{6'}), 7.87 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H_{5'}), 7.73 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2H_{3'}), 7.48 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 2H₅), 6.76 (ddd, *J* = 10.6, 8.1, 1.2 Hz, 4H_{4/4'}), 6.56 (td, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 2H₃), 5.93 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H₆) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ C_q : 168.69, 151.84, 145.47, C_H : 143.85, 136.30, 130.72, 129.24, 123.80, 122.26, 121.46, 118.54 ppm

ESI-MS : *m/z* : 501.2 [M/2-2Cl]⁺

[Ir(ppy)₂(epip)](PF₆) (Ir-epip)

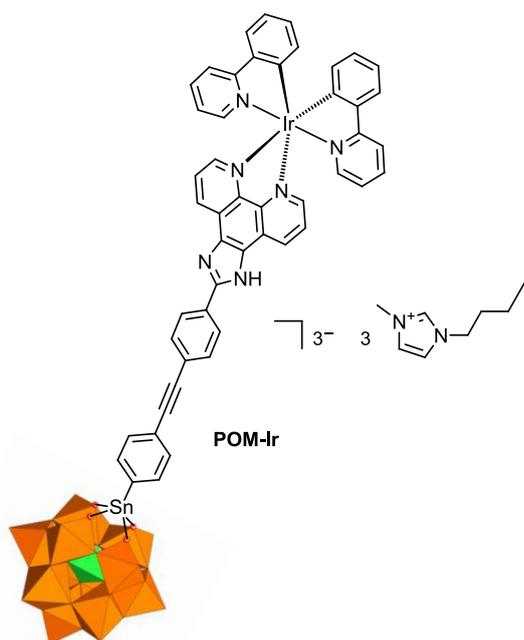
A solution of [Ir(ppy)₂Cl₂]₂ (500 mg, 0.47 mmol) and epip (330 mg, 1.03 mmol) in a mixture of dichloromethane (40 mL) and methanol (20 mL) was heated to reflux overnight. Solvents were then removed under reduced pressure and the dark yellow residue was dissolved in the minimal amount of water. Dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a bright yellow precipitate, which was collected, washed with water, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 815 mg, 89 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H_{6'}), 8.30 (dd, *J* = 17.6, 8.3 Hz, 4H_{2''/3''}), 8.17 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H_{6''/7''}), 8.09 (dd, *J* = 8.1, 5.1 Hz, 2H_{3''}), 7.96 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H_{5'}), 7.88 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H_{3'}), 7.77 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H_{6''/7''}), 7.51 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H₅), 7.07 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H₃), 6.98 (dd, *J* = 15.8, 7.4 Hz, 4H_{4/4'}), 6.30 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H₆), 4.42 (s, 1H_{8''}) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 166.86, 150.29, 144.22, 143.98, 135.45, 129.09, 128.69, 127.20, 123.79, 83.00, C_H : 149.11, 148.45, 138.64, 132.54, 132.21, 131.18, 130.22, 129.72, 127.09, 126.65, 125.03, 123.34, 122.33, 119.93

ESI-MS : *m/z* : 820.9 [M-PF₆]⁺

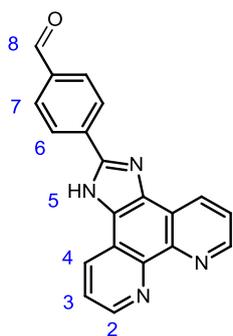
POM-Ir

A solution of **TBA-K_{Sn}^{Mo}[1]** (75 mg, 0.025 mmol), **Ir-epip** (60 mg, 0.0625 mmol), [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (2 mg, 0.0025 mmol) and CuI (0.5 mg, 0.0025 mmol) in dry DMF (2.5 mL) was thoroughly degassed. After freshly distilled triethylamine (100 mg, 1 mmol) was slowly added, the reaction mixture was subjected to microwave irradiation (100 W for 3 min, then 80 W for 57 min) maintaining a constant temperature of 90°C. Addition of Et₂O triggers precipitation of an orange solid, which was collected and further dissolved in the minimal amount of acetonitrile. After filtration, a second addition of Et₂O gave a yellow precipitate, which was collected by filtration. The crude product was then dissolved in the minimal amount of DMSO and 3-méthyl-1-propyl-1H-imidazolium chloride (2.5 g) was then added to the reaction mixture. Further precipitation by addition of EtOH gave the desired product as a bright yellow solid.

Yield 58 mg, 55 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) : δ 9.21 (d, J = 7.6 Hz, 2H_{ir}), 9.10 (s br., 3H_{im}), 8.37 (d, J = 7.2 Hz, 2H_{ir}), 8.26 (d, J = 7.9 Hz, 2H_{ir}), 8.15 (d, J = 4.1 Hz, 2H_{ir}), 8.12 – 8.01 (m, 2H_{ir}), 7.96 (d, J = 7.9 Hz, 2H_{ir}), 7.88 (t, J = 7.6 Hz, 4H_{ir}), 7.81 – 7.65 (m, 7H_{Bz+Im}), 7.63 (s, 3H_{im}), 7.52 (d, J = 5.6 Hz, 2H_{ir}), 7.13 – 6.90 (m, 6H_{ir}), 6.30 (d, J = 7.4 Hz, 2H_{ir}), 4.18 (s, 6H_{im}), 3.87 (s, 9H_{im}), 1.75 (s, 6H_{im}), 1.25 (s, 6H_{im}), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 9H_{im}) ppm

³¹P-NMR (121.5 MHz, DMSO d₆) : δ 7.69 ppm

2-(4-formylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phénanthroline (fmp)

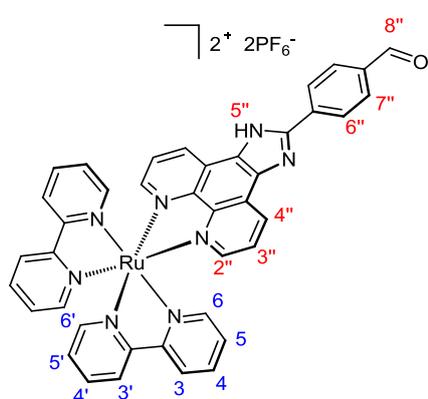
A solution of *phendione* (1.0 g, 4.76 mmol), *terephthaldehyde* (640 mg, 4.76 mmol) and NH₄OAc (7.3 g, 95.2 mmol) in glacial acetic acid (200 mL) was heated to reflux for 4 hours. After cooling down, the reaction mixture was diluted in water and carefully neutralized with NH₄OH. The resulting orange precipitate is collected, washed thoroughly with water and dissolved in hot ethanol. After filtration, the desired product was finally isolated by removal of solvent under reduced pressure.

Yield 1.09 g, 71 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) : δ 10.07 (s, 1H₈), 9.02 (s, 2H₂), 8.89 (dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 2H₄), 8.45 (d, J = 8.2 Hz, 2H₆), 8.11 (d, J = 8.3 Hz, 2H₇), 7.82 (m, 2H₃) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO d₆) : δ C_q : 156.78, 156.56, 151.51, 151.40, 138.00, 136.98, C_H : 192.68, 137.85, 130.45, 127.91, 127.07, 124.48.

ESI-MS : m/z : 325.2 [M+H]⁺

[Ru(bpy)₂(fmp)](PF₆)₂ (Ru-fmp)

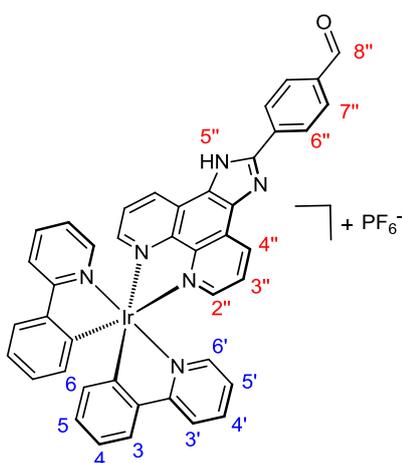
A solution of [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O (500 mg, 1.04 mmol) and *fmp* (370 mg, 1.14 mmol) in a mixture of water (10 mL) and ethanol (20 mL) was heated to reflux overnight. Ethanol was then removed under reduced pressure and dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave an orange precipitate which was collected and purified by flash chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO₃, 80:20). After removal of volatiles, dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a bright orange solid, which was collected, washed with water, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 1.39 g, 76 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 10.14 (s, 1H_{8''}), 9.12 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H_{4''}), 8.87 (dd, *J* = 11.5, 8.4 Hz, 4H_{3/3'}), 8.53 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H_{6''/7''}), 8.23 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H_{6''/7''+4/4'}), 8.16 – 8.05 (m, 4H_{2''+6/6'}), 8.02 – 7.88 (m, 2H_{4/4'}), 7.84 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H_{6/6'}), 7.68 – 7.54 (m, 4H_{5/5'+3/3'}), 7.35 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H_{5/5'}) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 158.14, 157.94, 152.52, 146.95, 138.35, 135.30, 131.54, C_H : 192.92, 152.78, 151.35, 138.70, 138.57, 131.46, 131.10, 128.42, 128.28, 127.96, 127.00, 125.11, 125.03 ppm

ESI-MS : *m/z* : 369.1 [M–2PF₆]²⁺, 882.9 [M–PF₆]⁺

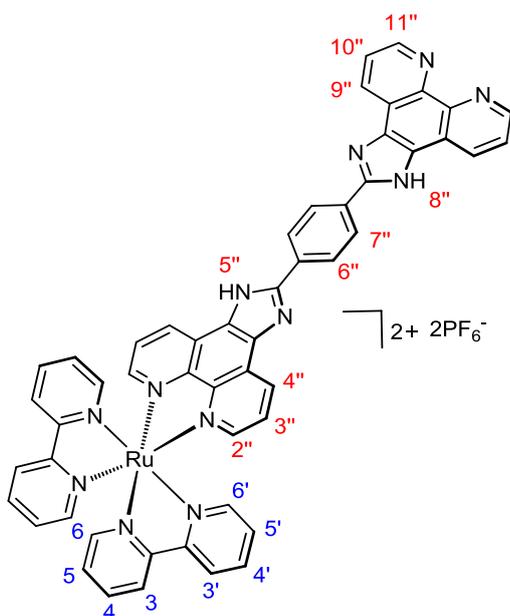
[Ir(ppy)₂(fmp)](PF₆) (Ir-fmp)

A solution of [Ir(ppy)₂Cl₂]₂ (200 mg, 0.19 mmol) and *fmp* (134 mg, 0.42 mmol) in a mixture of dichloromethane (20 mL) and methanol (10 mL) was heated to reflux overnight. Solvents were then removed under reduced pressure and the dark yellow residue was dissolved in the minimal amount of water. Dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a yellow precipitate, which was collected, washed with water, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 815 mg, 95 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H_{6'}), 8.30 (dd, *J* = 17.6, 8.3 Hz, 4H_{2''/3''}), 8.17 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H_{6''/7''}), 8.09 (dd, *J* = 8.1, 5.1 Hz, 2H_{3''}), 7.96 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H_{5'}), 7.88 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H_{3'}), 7.77 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H_{6''/7''}), 7.51 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H₅), 7.07 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H₃), 6.98 (dd, *J* = 15.8, 7.4 Hz, 4H_{4/4'}), 6.30 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H₆), 4.42 (s, 1H_{8''}) ppm

ESI-MS : *m/z* : 825.3 [M–PF₆]⁺

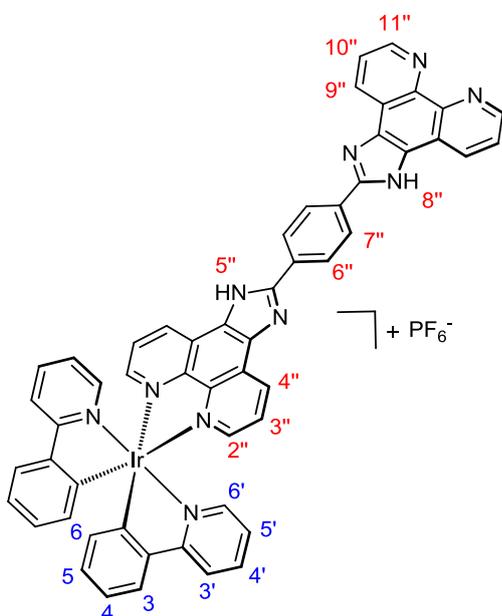
[Ru(bpy)₂(ppip)](PF₆)₂ (Ru-ppip)

A solution of [Ru(bpy)₂(fmp)](PF₆) (200 mg, 0.19 mmol), *phendione* (40 mg, 0.19 mmol) and NH₄OAc (293 g, 3.8 mmol) in glacial acetic acid (20 mL) was heated to reflux overnight. After cooling down, the reaction mixture was diluted in water and pH carefully adjusted to 8 with NH₄OH. A saturated KPF₆ aqueous solution (1 mL) was then added and the resulting suspension was stirred for 30 min. The pale orange solid is collected, subjected to chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO₃, 80:20). After removal of volatiles, dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a bright orange solid which was washed thoroughly with Na₂CO₃ solution (0.1M), diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 180 mg, 78 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.02 (m, 6H), 8.93 – 8.78 (m, 4H), 8.60 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.40 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.21 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 8.10 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.87 (m, , 4H), 7.81 – 7.69 (m, 4H), 7.67 – 7.51 (m, 4H), 7.47 – 7.31 (m, 2H) ppm

ESI-MS : *m/z* : 464.2 [M-2PF₆]²⁺, 309.8 [M-2PF₆+H]³⁺

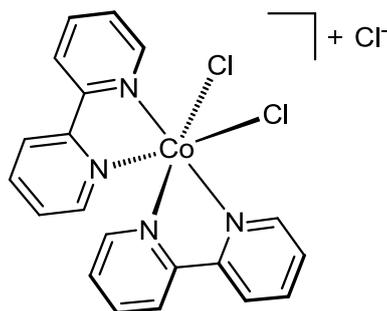
[Ir(ppy)₂(ppip)](PF₆) (Ir-ppip)

A solution of [Ir(ppy)₂(fmp)](PF₆) (200 mg, 0.20 mmol), *phendione* (42 mg, 0.20 mmol) and NH₄OAc (10.9 g, 4.0 mmol) in glacial acetic acid (20 mL) was heated to reflux overnight. After cooling down, the reaction mixture was diluted in water and pH carefully adjusted to 8 with NH₄OH. A saturated KPF₆ aqueous solution (1 mL) was then added and the resulting suspension was stirred for 30 min. The pale orange solid is collected, washed thoroughly with Na₂CO₃ solution (0.1M), diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 198 mg, 85 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO *d*₆) : δ 9.00 (d, *J* = 8.0, 2H), 8.93 (m, 4H), 8.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.25 (d, *J* = 8.3, 2H), 7.99 – 7.78 (m, 10H), 7.55 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.03 (m, 4H), 6.94 (t, *J* = 7.65 Hz, 2H), 6.31 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H) ppm

ESI-MS : *m/z* : 1015.2 [M-PF₆]⁺, 508.3 [M-PF₆+H]²⁺

[Co(bpy)₂Cl₂]Cl

2,2'-bipyridine (1.56 g, 10 mmol) was refluxed for 1h at 70 °C in MeOH (10 mL).

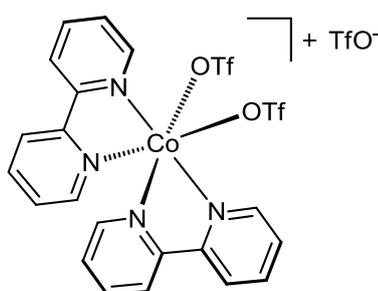
To this, a hot solution of CoCl₂·6H₂O (1 g, 4.5 mmol) in MeOH (10 mL) was slowly added and the reaction mixture cooled to 0 °C. Gaseous chlorine, generated by addition of concentrated HCl to a saturated solution of KMnO₄, was then bubbled through the reaction mixture precipitating a grey solid which was collected by filtration, washed with diethyl ether and dried under vacuum.

Yield 1.32 mg, 55 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) : δ 9.79 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 8.98 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.81 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.65 (td, J = 7.8, 1.3 Hz, 2H), 8.25 (td, J = 7.9, 1.2 Hz, 2H), 8.19 (m, 2H), 7.49 (m, 2H), 7.32 (d, J = 5.45 Hz, 2H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO d₆) : δ C_q : 157.28, 156.47, C_H : 153.68, 150.43, 141.96, 141.39, 129.13, 128.91, 125.26, 124.92 ppm

ESI-MS : m/z : 441.0 [M-Cl]⁺

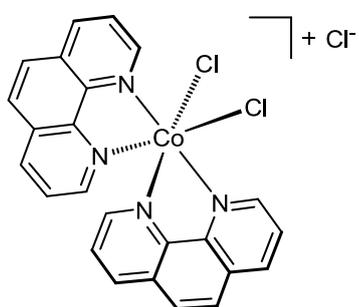
[Co(phen)₂Cl₂]Cl

[Co(bpy)₂Cl₂]Cl (200 mg, 0.41 mmol) was refluxed in triflic acid (1.5 mL, 16.95 mmol) for 3 h. The reaction was quenched by addition of excess diethyl ether (40 mL). The resulting pale grey precipitate was then isolated by filtration, washed with diethyl ether and dried under vacuum. If too much diethyl ether is added, the complex [Co(bpy)₃](OTf) will also precipitate out leading to a sticky grey solid.

Yield 248 mg, 72 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.24 (d, J = 6.13 Hz, 2H), 9.13 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.91 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 8.81 (d, J = 8.11 Hz, 2H), 8.54 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 8.34 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.52 (t, J = 6.54 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 6.07 Hz, 2H) ppm

ESI-MS : m/z : 669.0 [M^{III}-OTf]⁺, 520.1 [M^{II}-2OTf]⁺, 185.5 [M^{III}-3OTf]⁺

[Co(phen)₂Cl₂]Cl

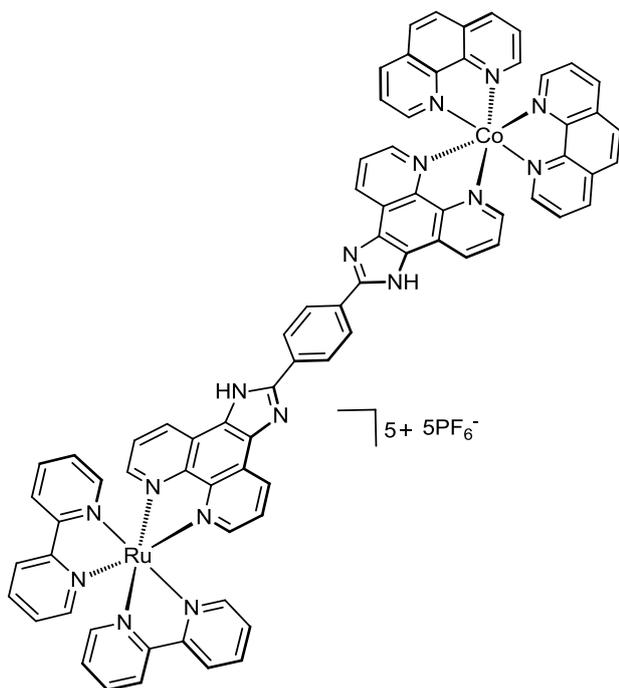
[1,10]phénanthroline (3.96 g, 22 mmol) was slowly added to a solution of CoCl₂·6H₂O (2.38 g, 10 mmol) in aqueous HCl (4 M, 6 mL). The resulting pink slurry was vigorously stirred for 30 min. Addition of H₂O₂ (2 mL) and further stirring for 4 h allows precipitation of a grey solid which was collected by filtration, washed with diethyl ether and dried under vacuum.

Yield 5.16 mg, 96 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆) : δ 10.04 (s, 2H), 9.33 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 8.84 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 8.56 (d, J = 6.0 Hz, 4H), 8.40 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.55 (s, 2H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO d₆) : δ C_q : 154.83, 151.95, C_H : 147.85, 146.44, 140.57, 139.68, 131.02, 130.49, 128.08, 127.90, 127.87, 127.27, 15.17 ppm

ESI-MS : m/z : 490.4 [M-Cl]⁺

[Ru(bpy)₂(ppip)Co(phen)₂](PF₆)₅ (Ru-Co)

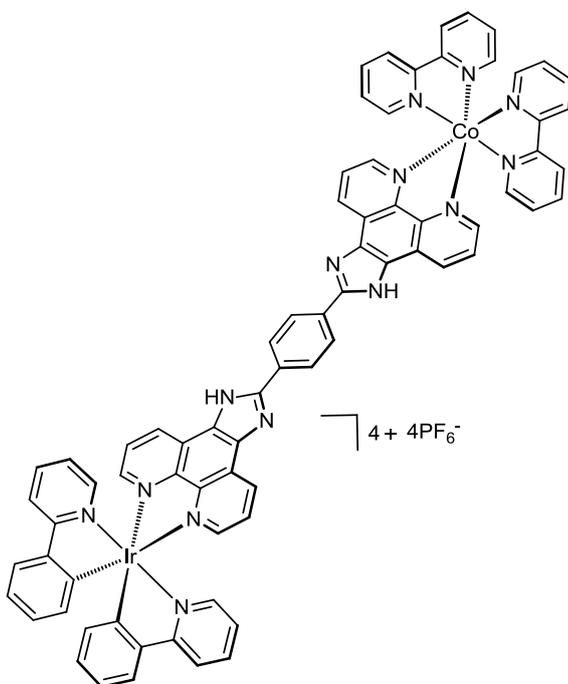
A solution of **Ru-ppip** (40 mg, 0.033 mmol) and [Co(phen)₂Cl₂]Cl (41.4 mg, 0.079 mmol) in a degassed solution MeOH (75 mL) was left to stir for 1.5 hour at ambient temperature. Addition of 10 ml of an aqueous saturated KPF₆ solution and 10 mL of H₂O yield a dark orange precipitate, which was collected by filtration, washed with water and finally dried under vacuum.

Yield 43 mg, 65 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 9.20 – 9.07 (m, 3H), 9.04 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.87 (t, *J* = 8.9 Hz, 4H), 8.74 – 8.56 (m, 5H), 8.53 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.38 (s, 3H), 8.23 (t, *J* = 8.2 Hz, 3H), 8.10 (s, 5H), 8.04 – 7.90 (m, 4H), 7.90

– 7.71 (m, 6H), 7.62 (d, *J* = 5.2 Hz, 7H), 7.47 – 7.30 (m, 5H) ppm

ESI-MS : *m/z* : 740.5 [M(Co^{II})-4PF₆-bpy]³⁺, 545.7 [M(Co^{III})-3PF₆]³⁺, 373.0 [M(Co^{III})-4PF₆]⁴⁺

[Ir(pppy)₂(ppip)Co(bpy)₂](PF₆)₄ (Ir-Co)

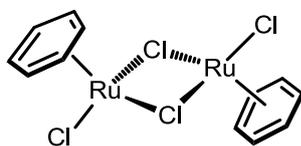
A solution of **Ir-ppip** (197 mg, 0.17 mmol) and [Co(bpy)₂(OTf)₂](OTf) (125 mg, 0.15 mmol) in a degassed solution of 1:1 MeCN/MeOH (24 mL) was left to stir for 2.5 hours at ambient temperature. Addition of 10 ml of an aqueous saturated KPF₆ solution and 10 mL of H₂O yield a yellow precipitate, which was collected by filtration, washed with water and finally dried under vacuum.

Yield 247 mg, 82 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO d₆): δ 9.46 (m, <2H), 9.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 9.07 (m, >2H), 8.62 (m, >4H), 8.52 (m, <2H), 8.27 (d, *J* = 8.81 Hz, 2H), 8.15 (m, 6H), 7.96 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.87 (m, 4H), 7.59 (t, *J* = 7.9 Hz, <2H), 7.51 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 7.26 (d, *J* = 6.1 Hz, <2H), 7.07 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 6.97 (m, 4H), 6.28 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H) ppm

ESI-MS : *m/z* : 837.8 [M-2PF₆]²⁺, 510.4 [M-3PF₆]³⁺, 346.9 [M-4PF₆]⁴⁺

IV. Synthèse : Chapitre III

[Ru(η^6 -C₆H₆)₂Cl₂]₂

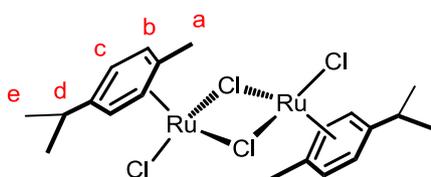
A solution of RuCl₃·3H₂O (3 g, 11.5 mmol) and 1,4-cyclohexadiène (11 mL, 115 mmol) in absolute ethanol (150 mL) was heated to reflux for 8 hours. The reaction mixture was then cooled down to -40°C overnight. The dark orange precipitate is finally filtrated, washed with diethyl ether and dried under

vacuum.

Yield 2.02 g, 71 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 5.71 (s, 6H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ C_H : 82.9 ppm

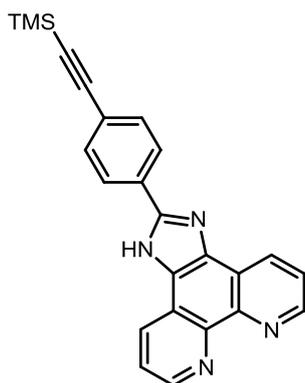
[Ru(η^6 -cym)₂Cl₂]₂

A solution of RuCl₃·3H₂O (3 g, 11.5 mmol) and α -phellandrene (19 mL, 115 mmol) in absolute ethanol (150 mL) was heated to reflux for 8 hours. The reaction mixture was then cooled down to -40°C overnight. The dark red crystalline product is finally filtrated, washed with diethyl ether and dried under vacuum.

Yield 3.39 g, 96 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 5.47 (d, 2H_{b/c}), 5.33 (d, 2H_{b/c}), 2.92 (hept., 1H_d), 2.15 (s, 3H_a), 1.27 (d, 6H_e) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ C_q : 101.3, 96.7, C_H : 81.3, 80.6, 30.6, 22.1, 18.9 ppm

2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phénanthroline (TMS-epip)

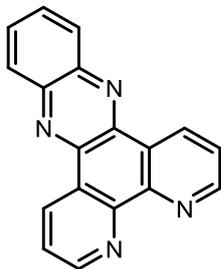
A solution of *phendione* (530 mg, 2.5 mmol), 4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde (710 mg, 3.50 mmol) and NH₄OAc (3.88 g, 50 mmol) in glacial acetic acid (150 mL) was heated to reflux overnight. After cooling down, the reaction mixture was neutralized with NH₄OH. The resulting pale yellow precipitate is collected, thoroughly washed with water and finally dried under vacuum.

Yield 900 mg, 92 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO *d*₆) : δ 9.05 (s, 2H), 8.92 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.30 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.72 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 0.27 (s, 9H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO *d*₆) : δ C_q : 153.47, 145.21, 130.52, 128.12, 126.15, 107.14, 95.53, 0.61, C_H : 154.56, 134.55, 132.21, 129.83, 89.05, 87.23 ppm

ESI-MS : *m/z* : 393.7 [M+H]⁺

dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dppz)

A solution of *phendione* (1.04 g, 4.95 mmol) and *o*-phenylenediamine (642.1 mg, 5.94 mmol) in absolute ethanol (150 mL) was put in a sealed tube before being subjected to microwave irradiation (100°C) for 1 h. Solvent was then removed under reduced pressure and resulting residue was purified by flash chromatography on silica gel (CH₂Cl₂ / MeOH, 95:5). Removal of volatiles gave a pale yellow solid, which was dried under vacuum.

Yield 1.25 g, 90 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 9.67 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 9.30 (s, 2H), 8.37 (d, *J* = 9.9 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 10.0 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 12.6 Hz, 2H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ C_q : 148.27, 142.77, 141.25, 127.87, C_H : 152.42, 133.93, 130.70, 129.55, 124.19. ppm

ESI-MS : *m/z* : 393.7 [M+H]⁺

General procedure for the synthesis of [Ru(η⁶-C₆H₆)(N[^]N)Cl](PF₆)

A solution of [Ru(η⁶-C₆H₆)₂Cl₂]₂ (150 mg, 0.3 mmol) and N[^]N ligand (0.6 mmol) in methanol (50 mL) was heated to reflux overnight. Solvent was removed under reduced pressure and the resulting precipitate dissolved in water (5 mL). Dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a dark to bright yellow solid, which was collected, washed thoroughly with water (5 x 10 mL), diethyl ether (3 x 10 mL) and finally dried under vacuum.

[Ru(η⁶-C₆H₆)(bpy)Cl] (PF₆) (N[^]N : 2,2'-bipyridine) : **Yield** 91 %.

¹H-NMR (300 MHz, MeOD) : δ 9.40 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 8.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.18 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.68 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 6.01 (s, 6H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, MeOD) : δ C_q : 155.85, C_H : 156.63, 140.97, 128.40, 124.69, 88.13 ppm

ESI-MS : *m/z* : 371.0 [M-PF₆]⁺

[Ru(η⁶-C₆H₆)(phen)Cl] (PF₆) (N[^]N : [1,10]phénanthroline) : **Yield** 93 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.74 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 8.75 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.14 (s, 2H), 8.02 (dd, *J* = 8.2, 5.3 Hz, 2H), 6.10 (s, 6H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 146.88, 131.61, C_H : 156.57, 139.84, 128.43, 127.13, 87.70 ppm

ESI-MS : *m/z* : 395.0 [M-PF₆]⁺

[Ru(η⁶-C₆H₆)(phenamine)Cl](PF₆) (N[^]N : phenamine) : **Yield** 94 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.71 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 9.34 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 8.73 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.97 (dd, *J* = 8.5, 5.3 Hz, 1H), 7.76 (dd, *J* = 8.3, 5.2 Hz, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.05 (s, 6H), 5.48 (s, 2H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 147.61, 144.83, 133.42, 126.87, C_H : 156.35, 151.76, 136.35, 134.54, 125.72, 124.69, 103.54, 87.57. ppm,

ESI-MS : *m/z* : 409.6 [M-PF₆]⁺

[Ru(η^6 -C₆H₆)(phendione)Cl](PF₆) (N^{AN} : *phendione*) : Yield 93 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.81 (dd, *J* = 5.6, 1.2 Hz, 2H), 8.65 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 2H), 7.99 (dd, *J* = 7.9, 5.6 Hz, 2H), 6.31 (s, 6H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 175.01, 130.90, 125.28, C_H : 160.56, 139.21, 129.55, 87.99 ppm

ESI-MS : *m/z* : 425.0 [M-PF₆]⁺

[Ru(η^6 -C₆H₆)(TMS-epip)Cl](PF₆) (N^{AN} : *TMS-epip*) : Yield 95 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO *d*6) : δ 9.97 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 9.21 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.31 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.28 – 8.15 (m, 2H), 7.76 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.33 (s, 6H), 0.27 (s, 9H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO *d*6) : δ C_q : 152.53, 144.56, 129.72, 127.50, 125.75, 105.27, 97.84, 0.50., C_H : 154.65, 133.45, 133.12, 126.89, 90.01, 88.11, 87.99 ppm

ESI-MS : *m/z* : 607.2 [M-PF₆]⁺

General procedure for the synthesis of [Ru(η^6 -cym)(N^{AN})Cl] (PF₆)

A solution of [Ru(η^6 -cym)₂Cl₂]₂ (150 mg, 0.25 mmol) and *N^{AN} ligand* (0.5 mmol) in methanol (50 mL) was heated to reflux overnight. Solvent was removed under reduced pressure and the resulting precipitate dissolved in water (5 mL). Dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a dark to bright yellow solid, which was collected, washed thoroughly with water (5 x 10 mL), diethyl ether (3 x 10 mL) and finally dried under vacuum.

[Ru(η^6 -cym)(bpy)Cl] (PF₆) (N^{AN} : 2,2'-bipyridine) : Yield 89 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.32 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 8.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.18 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.69 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 5.91 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 5.71 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.65 (hept., 1H), 2.20 (s, 3H), 1.02 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 155.67, 106.12, 104.54, C_H : 156.47, 140.86, 128.61, 124.76, 87.47, 85.39, 31.81, 22.13, 18.89 ppm

ESI-MS : *m/z* : 427.1 [M-PF₆]⁺

[Ru(η^6 -cym)(phen)Cl] (PF₆) (N^{AN} : [1,10]phénanthroline) : Yield 90 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.66 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 8.75 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.15 (s, 2H), 8.03 (dd, *J* = 8.2, 5.3 Hz, 2H), 6.02 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 5.83 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.69 (hept., 1H), 2.17 (s, 3H), 1.00 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 146.72, 131.61, 106.43, 103.51, C_H : 156.36, 139.77, 128.53, 127.30, 86.71, 85.24, 31.82, 22.11, 18.81 ppm

ESI-MS : *m/z* : 451.1 [M-PF₆]⁺

[Ru(η^6 -cym)(phenamine)Cl] (PF₆) (N^{AN} : *phenamine*) : Yield 94 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.63 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 9.26 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 8.73 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.98 (dd, *J* = 8.5, 5.3 Hz, 1H), 7.77 (dd, *J* = 8.3, 5.2 Hz, 1H), 7.04 (s, 1H), 5.97 (s, 2H), 5.78 (s, 2H), 5.48 (s, 2H), 2.65 (hept., 1H), 2.05 (s, 3H), 0.97 (dd, *J* = 6.9, 3.1 Hz, 6H) ppm

Partie expérimentale

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN) : δ C_q : 147.43, 144.93, 141.23, 133.42, 124.67, 105.94, C_H : 156.15, 151.59, 136.33, 134.48, 127.01, 125.89, 103.60, 86.95, 86.73, 85.23, 85.01, 31.79, 22.09, 18.81 ppm

ESI-MS : m/z : 465.6 [M-PF₆]⁺

[Ru(η^6 -cym)(phendione)Cl] (PF₆) (N^N : phendione) : Yield 91 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN) : δ 9.69 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 8.64 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.98 (dd, J = 7.7, 5.7 Hz, 2H), 6.30 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 6.06 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 2.61 (hept., 1H), 2.22 (s, 3H), 0.96 (d, J = 6.8 Hz, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN) : δ C_q : 175.24, 131.17, 124.97, 105.93, 104.62, C_H : 161.27, 138.98, 129.15, 86.18, 32.23, 21.88, 19.34 ppm

ESI-MS : m/z : 481.2 [M-PF₆]⁺

[Ru(η^6 -cym)(dppz)Cl] (PF₆) (N^N : dppz) : Yield 95 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO } d_6$) : δ 10.01 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 9.74 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.49 (dd, J = 6.3, 3.4 Hz, 2H), 8.31 (dd, J = 8.1, 5.4 Hz, 2H), 8.17 (dd, J = 6.4, 3.4 Hz, 2H), 6.39 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 6.16 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 2.79 – 2.62 (hept., 1H), 2.21 (s, 3H), 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO } d_6$) : δ C_q : 148.01, 142.00, 139.33, 129.44, 104.80, 102.80, C_H : 157.04, 135.10, 132.31, 129.17, 127.37, 85.68, 83.93, 30.18, 21.49, 17.97 ppm

ESI-MS : m/z : 553.3 [M-PF₆]⁺

General procedure for the substitution of Cl⁻ by TfO⁻ in [Ru(η^6 -arene)(N^N)Cl](PF₆)

Trifluoromethanesulfonic acid (500 μL , 5.65 mmol) was carefully added to a suspension of [Ru(η^6 -arene)(N^N)Cl](PF₆) (150 mg) in dichloromethane (50 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature in the dark overnight. Addition of diethyl ether gave a yellowish precipitate, which was collected, washed thoroughly diethyl ether and finally dried under vacuum.

[Ru(η^6 -C₆H₆)(bpy)(OTf)](OTf) (N^N : 2,2'-bipyridine) : Yield 91 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) : δ 9.81 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 8.59 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.39 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.92 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 6.33 (s, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) : δ C_q : 157.43, C_H : 157.38, 142.97, 129.78, 125.67, 87.80 ppm

ESI-MS : m/z : 485.1 [M-OTf]⁺, 168.0 [M-2OTf]²⁺

[Ru(η^6 -C₆H₆)(phen)(OTf)](OTf) (N^N : [1,10]phénanthroline) : Yield 93 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) : δ 10.15 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 9.04 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.46 (s, 2H), 8.34 (dd, J = 8.2, 5.1 Hz, 2H), 6.35 (s, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) : δ C_q : 155.42, 141.64, C_H : 158.63, 131.25, 126.32, 89.63, 84.95 ppm

ESI-MS : m/z 508.7 [M-OTf]⁺, 179.4 [M-2OTf]²⁺

[Ru(η^6 -cym)(bpy)(OTf)](OTf) (N^N : 2,2'-bipyridine) : Yield 94 %

Partie expérimentale

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) : δ 9.82 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 8.63 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.42 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 6.45 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H), 6.23 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.57 (hept., $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 1.03 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) : δ C_q : 155.67, 106.12, 104.54, C_H : 156.47, 140.86, 128.61, 124.76, 87.47, 85.39, 31.81, 22.13, 18.89 ppm

ESI-MS : m/z 540.8 $[\text{M-OTf}]^+$, 196.2 $[\text{M-2OTf}]^{2+}$

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-cym})(\text{bpy})(\text{OTf})](\text{OTf})$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$: [1,10]phénanthroline) : Yield 91 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) : δ 10.19 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H), 9.02 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.35 – 8.20 (m, 4H), 6.57 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.37 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.58 (hept., 1H), 2.29 (s, 3H), 0.97 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H). ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) : δ C_q : 157.36, 143.10, 102.24, 88.89, C_H : 157.11, 130.09, 125.91, 88.49, 85.60, 85.18, 32.20, 22.20, 18.63.

ESI-MS : m/z : 564.9 $[\text{M-OTf}]^+$, 207.4 $[\text{M-2OTf}]^{2+}$

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phenamine})(\text{OTf})](\text{OTf})$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$: phenamine) : Yield 92 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) : δ 10.21 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 9.45 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 8.92 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.53 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.26 (dd, $J = 8.2, 5.4$ Hz, 1H), 8.02 (dd, $J = 8.2, 5.4$ Hz, 1H), 7.16 (s, 1H), 6.23 (s, 6H), 5.62 (s, 2H) ppm

ESI-MS : m/z : 525.5 $[\text{M-OTf}]^+$, 187.2 $[\text{M-2OTf}]^{2+}$

$[\text{Ru}(\eta^6\text{-cym})(\text{phenamine})(\text{OTf})](\text{OTf})$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$: phenamine) : Yield 93 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) : δ 10.04 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 9.47 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 8.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.52 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.12 (dd, $J = 8.4, 5.4$ Hz, 1H), 7.95 (dd, $J = 8.1, 5.2$ Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 6.19 (s, 2H), 6.02 (s, 2H), 5.73 (s, 2H), 2.63 (s, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.02 (dd, $J = 6.9, 3.1$ Hz, 6H) ppm

ESI-MS : m/z : 579.6 $[\text{M-OTf}]^+$, 215.3 $[\text{M-2OTf}]^{2+}$

General procedure for the synthesis of $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})](\text{PF}_6)_2$

Method A : A solution of $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (150 mg, 1 equivalent) and *bmdep-bpy* (2 equivalents) in a mixture of water (9 mL) and 2-methoxyethanol (36 mL) was refluxed overnight. After cooling down to room temperature, 5 mL of a saturated KPF_6 aqueous solution was added to the reaction mixture. Extraction with dichloromethane and removal of the organic solvent yield a reddish solid which was then subjected to chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO_3 , 80:20). After removal of volatiles and addition of a saturated KPF_6 aqueous solution (5 mL), the aqueous phase was further extracted with dichloromethane. Removal of the volatiles gave a red-orange solid, which was collected, washed thoroughly water and finally dried under vacuum.

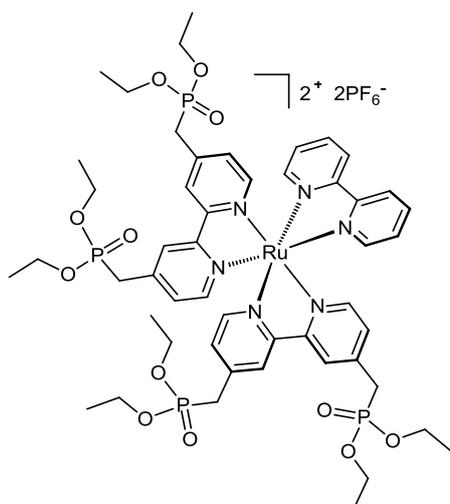
Method B : A solution of $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{OTf})](\text{OTf})$ (150 mg, 1 equivalent) and *bmdep-bpy* (2 equivalents) in ethanol (10 mL) was put in a sealed tube before being subjected to microwave irradiation (150°C) for 20 min. After cooling down to room temperature, 5 mL of a saturated KPF_6 aqueous solution was added to the reaction mixture. Extraction with dichloromethane and removal of the organic solvent yield a reddish solid which was then subjected to chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO_3 , 80:20). After removal of volatiles and addition of a saturated KPF_6 aqueous solution (5 mL), the aqueous phase was further extracted with

Partie expérimentale

dichloromethane. Removal of the volatiles gave a red-orange solid, which was collected, washed thoroughly water and finally dried under vacuum.

Method C: A solution of $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ (420 mg, 0.88 mmol) and *bmdep-bpy* (800 mg, 1.75 mmol) in methanol (100 mL) was refluxed overnight. Removal of the solvent and drying under vacuum yield the dark red highly hygroscopic precursors $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2\text{Cl}_x(\text{DMSO})_{2-x}]\text{Cl}_{2-x}$. This key intermediate was not further purified and could be stored under Ar in dark for weeks. A solution of $[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2\text{Cl}_x(\text{DMSO})_{2-x}]\text{Cl}_{2-x}$ (1 equivalent, using an average molecular weight) and $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ (1 equivalent) in a water/ethanol (1:3) mixture was refluxed overnight. After cooling down to room temperature, 5 mL of a saturated KPF_6 aqueous solution was added to the reaction mixture. Extraction with dichloromethane and removal of the organic solvent yield a reddish solid which was then subjected to chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO_3 , 80:20). After removal of volatiles and addition of a saturated KPF_6 aqueous solution (5 mL), the aqueous phase was further extracted with dichloromethane. Removal of the volatiles gave a red-orange solid, which was collected, washed thoroughly water and finally dried under vacuum.

$[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{RuP}_4\text{-bpy}$)



Method A. Yield 40 %.

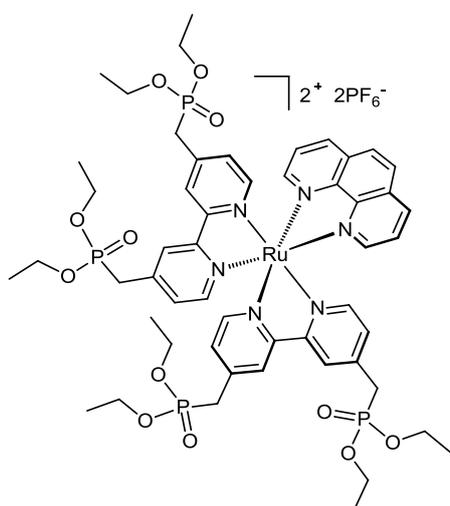
Method B. Yield 50-60 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN) : δ 8.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.37 (s, 4H), 8.01 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J = 5.4$ Hz, 4H), 7.43 – 7.33 (m, 2H), 7.30 (s, 4H), 4.15 – 3.80 (m, 16H), 3.35 (d, $J_{\text{PH}} = 22.5$ Hz, 8H), 1.32 – 0.95 (m, 24H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN) : δ C_{q} : 158.00, 157.54, 157.50, 157.46, 146.08, 146.03, 145.96, 145.91, 126.21, 16.61, C_{H} : 151.51, 151.36, 151.18, 137.80, 128.72, 128.64, 127.54, 125.31, 125.25, 124.34, 62.47, 62.38, 33.50, 31.72, 15.72 ppm

ESI-MS : m/z : 585.3 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$

$[\text{Ru}(\text{bmdep-bpy})_2(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{RuP}_4\text{-phen}$)



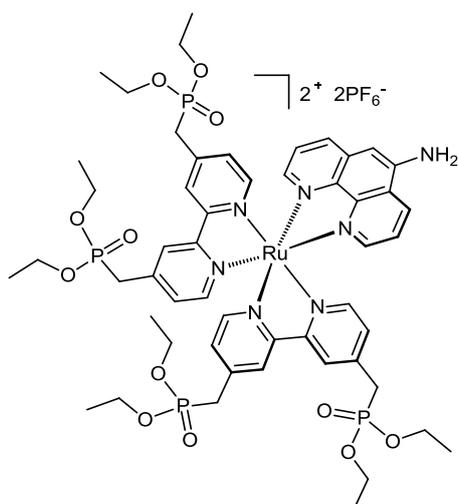
Method B. Yield 50-55 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN) : δ 8.62 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.44 (d, $J = 15.1$ Hz, 4H), 8.24 (s, 2H), 8.06 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 7.81 – 7.69 (m, 4H), 7.43 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 4.11 – 3.88 (m, 16H), 3.42 (d, $J = 22.6$ Hz, 4H), 3.33 (d, $J = 22.5$ Hz, 4H), 1.25 – 1.03 (m, 24H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN) : δ C_{q} : 157.87, 157.83, 157.54, 157.50, 148.52, 145.98, 145.87, 145.81, 145.69, 132.03, C_{H} : 152.34, 151.53, 136.85, 128.64, 128.56, 128.46, 128.11, 126.03, 125.34, 125.25, 125.16, 62.56, 62.48, 62.40, 33.48, 33.40, 31.70, 31.62, 15.72, 15.68 ppm

ESI-MS : m/z : 597.1 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$

[Ru(bmdep-bpy)₂(phenamine)](PF₆)₂ (RuP₄-phenamine)



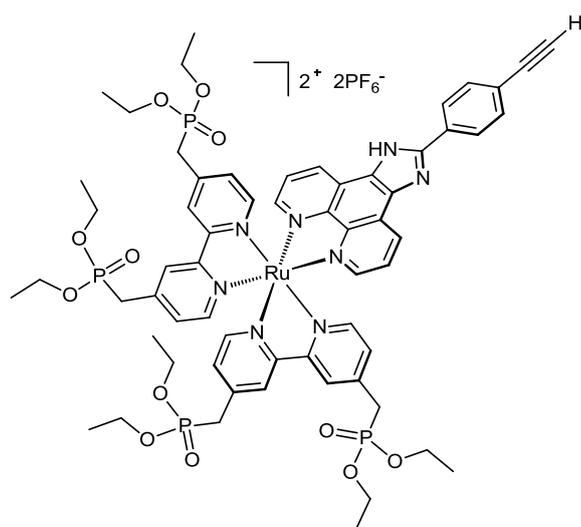
Method B. Yield 50-55 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.61 (m, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.44 (s, 2H), 8.39 (s, 2H), 8.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.02 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.80 – 7.60 (m, 4H), 7.54 – 7.41 (m, 3H), 7.37 (s, 2H), 7.17 (s, 2H), 5.57 (s, 2H), 4.17 – 3.82 (m, 16H), 3.55 – 3.16 (m, 8H), 1.32 – 0.99 (m, 24H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 157.82, 157.52, 145.91, 145.61, 145.49, 133.87, 124.97, C_H : 151.97, 151.46, 147.26, 133.73, 131.50, 128.58, 128.49, 125.75, 125.14, 124.70, 103.36, 62.52, 62.44, 62.35, 62.18, 62.10, 33.51, 31.73, 15.64 ppm

ESI-MS : m/z : 604.3 [M-2PF₆]²⁺

[Ru(bmdep-bpy)₂(epip)](PF₆)₂ (RuP₄-epip)

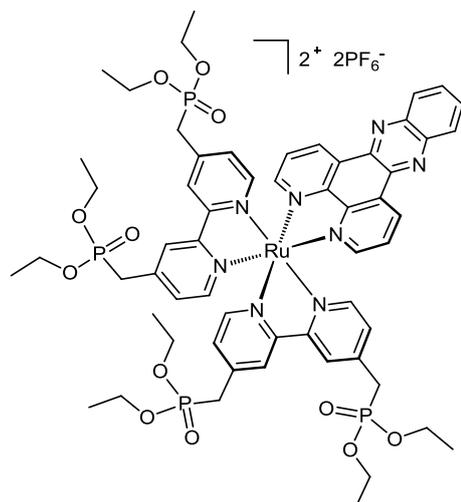


Method A. Yield 20 %.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO *d*₆) : δ 9.17 – 9.03 (m, 2H), 8.69 (d, *J* = 14.2 Hz, 4H), 8.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.03 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H), 8.00 – 7.86 (m, 2H), 7.79 (t, *J* = 5.7 Hz, 3H), 7.54 (dd, *J* = 26.5, 4.6 Hz, 4H), 7.24 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 4.46 (s, 1H), 3.96 (m, 16H), 3.71 – 3.43 (m, 8H), 1.21 – 0.94 (m, 24H) ppm

ESI-MS : m/z : 667.3 [M-2PF₆]²⁺

[Ru(bmdep-bpy)₂(dppz)](PF₆)₂ (RuP₄-dppz)



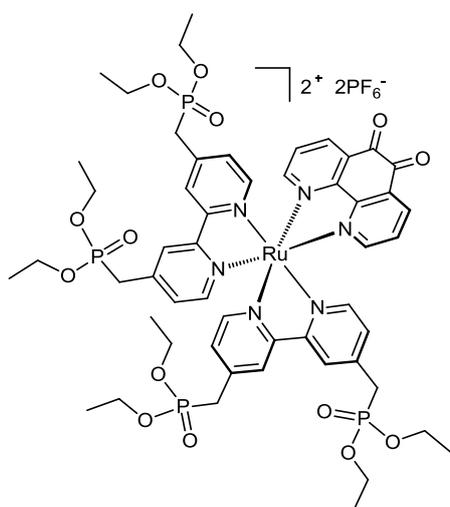
Method C. Yield 55 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.47 (s, 4H), 8.43 (s, 2H), 8.20 – 8.10 (m, 4H), 7.90 (dd, *J* = 8.2, 5.4 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 4.00 (d, *J* = 29.8 Hz, 16H), 3.39 (dd, *J* = 27.1, 22.6 Hz, 8H), 1.26 – 1.01 (m, 24H) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) : δ C_q : 157.78, 157.54, 152.76, 151.52, 146.23, 143.79, 141.04, 131.95, C_H : 154.58, 152.41, 134.38, 133.49, 130.72, 129.60, 128.38, 126.23, 63.47, 34.52, 32.74, 16.69 ppm

ESI-MS : m/z : 648.1 [M-2PF₆]²⁺

[Ru(bmdep-bpy)₂(phendione)](PF₆)₂ (RuP₄-phendione)

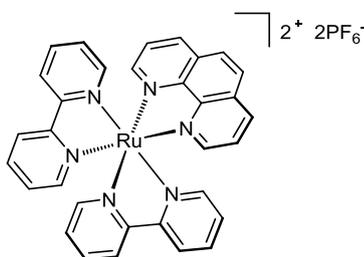


Method C. Yield 78 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.54 (dd, 2H, J = 1.3, 8 Hz), 8.46 (s, 2H), 8.43 (s, 2H), 7.99 (dd, 2H, J = 1.3, 5.6 Hz), 7.76 (m, 2H, J = 5.8 Hz), 7.67 (m, 2H), 7.44–7.34 (m, 6H), 4.03 (m, 16H), 3.48–3.37 (m, 8H), 1.23–1.12 (m, 24H) ppm

ESI-MS : m/z : 611.9 [M–2PF₆]²⁺

[Ru(bpy)₂(phen)](PF₆)₂ (Ru-phen)

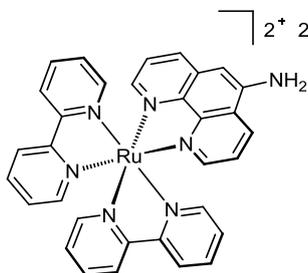


A solution of [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O (150 mg, 0.29 mmol) and [1,10]phénanthroline (63 mg, 0.35 mmol) in a mixture of water (10 mL) and ethanol (10 mL) was put in a sealed tube before being subjected to microwave irradiation (120°C) for 1 h. Solvents were then removed under reduced pressure and the orange residue was purified by flash chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO₃, 80:20). After removal of volatiles, dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a bright orange precipitate, which was collected, washed with water, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 218 mg, 85 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.61 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 2H), 8.52 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.48 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.24 (s, 2H), 8.14 – 8.04 (m, 4H), 7.98 (td, J = 8.0, 1.4 Hz, 2H), 7.85 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 7.73 (dd, J = 8.3, 5.3 Hz, 2H), 7.53 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.44 (ddd, J = 7.1, 5.7, 1.2 Hz, 2H), 7.21 (ddd, J = 7.3, 5.7, 1.2 Hz, 2H) ppm

ESI-MS : m/z : 296.5 [M–2PF₆]²⁺

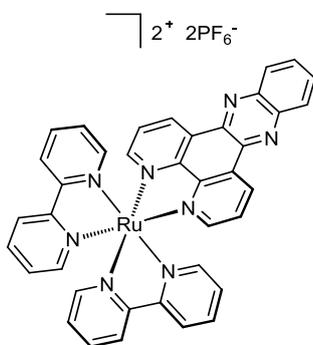
[Ru(bpy)₂(phenamine)](PF₆)₂ (Ru-phenamine)

A solution of [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O (150 mg, 0.29 mmol) and phenamine (68 mg, 0.35 mmol) in a mixture of water (10 mL) and ethanol (10 mL) was put in a sealed tube before being subjected to microwave irradiation (120°C) for 1 h. Solvents were then removed under reduced pressure and the orange residue was purified by flash chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO₃, 80:20). After removal of volatiles, dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a bright orange precipitate, which was collected, washed with water, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 212 mg, 81 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.61 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.49 (t, *J* = 10.1 Hz, 4H), 8.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.07 (dd, *J* = 13.3, 6.5 Hz, 3H), 7.99 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.89 – 7.77 (m, 2H), 7.74 – 7.63 (m, 2H), 7.52 (ddd, *J* = 14.5, 9.3, 5.4 Hz, 3H), 7.43 (s, 2H), 7.23 (dd, *J* = 12.1, 5.6 Hz, 2H), 7.17 (s, 1H), 5.53 (s, 2H) ppm

ESI-MS : *m/z* : 304.5 [M-2PF₆]²⁺

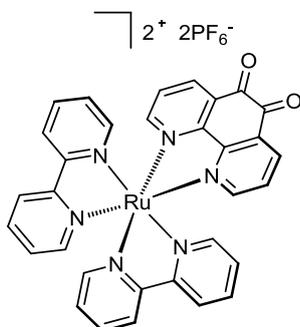
[Ru(bpy)₂(dppz)](PF₆)₂ (Ru-dppz)

A solution of [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O (150 mg, 0.29 mmol) and *dppz* (134 mg, 0.35 mmol) in a mixture of water (10 mL) and ethanol (10 mL) was heated to reflux overnight. Solvents were then removed under reduced pressure and the orange residue was purified by flash chromatography on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO₃, 80:20). After removal of volatiles, dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a bright orange precipitate, which was collected, washed with water, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 226 mg, 79 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.63 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.52 (t, *J* = 9.0 Hz, 4H), 8.44 (dd, *J* = 6.5, 3.4 Hz, 2H), 8.12 (dt, *J* = 12.7, 6.9 Hz, 6H), 8.00 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.92 – 7.79 (m, 4H), 7.72 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.53 – 7.38 (m, 2H), 7.31 – 7.18 (m, 2H), 6.55 (dt, *J* = 20.6, 4.7 Hz, 1H) ppm

ESI-MS : *m/z* : 347.9 [M-2PF₆]²⁺

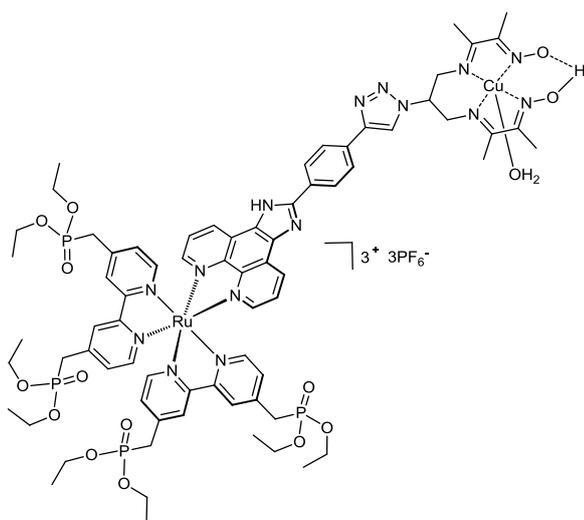
[Ru(bpy)₂(phendione)](PF₆)₂ (Ru-phendione)

A solution of [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O (150 mg, 0.29 mmol) and *phendione* (74 mg, 0.35 mmol) in a mixture of water (10 mL) and ethanol (10 mL) was heated to reflux overnight. After removal of volatiles, dropwise addition of a saturated KPF₆ aqueous solution gave a brown precipitate, which was collected, washed with water, diethyl ether and finally dried under vacuum.

Yield 190 mg, 72 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 8.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 8.61 – 8.49 (m, 2H), 8.20 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 7.96 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H), 7.82 – 7.66 (m, 6H), 7.57 (dd, *J* = 12.3, 5.8 Hz, 4H) ppm

ESI-MS : *m/z* : 311.7 [M-2PF₆]²⁺

[Ru(bmdep-bpy)₂(tpipd)Cu](PF₆)₂ (RuP₄-Cu)

RuP₄-*epip* (80 mg, 0,049 mmol) and **Cu-N₃** (44 mg, 0.098 mmol) were dissolved in a degassed homogeneous solvent mixture of methanol, dichloromethane and water (3:3:1; 15 mL). Sodium ascorbate (49 mg, 0.24 mmol) and copper sulfate (8 mg, 0.020 mmol) were then added under argon. The reaction mixture was stirred at 50°C under argon in the dark over the weekend. The organic solvents were evaporated and the crude product dissolved in the minimum amount of water. Extraction with dichloromethane and removal of the organic solvent yield a reddish solid which was then subjected to chromatography

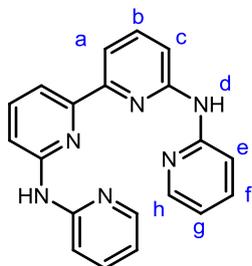
on silica gel (MeCN / aqueous 0.4M KNO₃, 80:20). After removal of volatiles and addition of a saturated KPF₆ aqueous solution (5 mL), the aqueous phase was further extracted with dichloromethane. Removal of the volatiles gave a red-orange solid, which was collected, washed thoroughly water and finally dried under vacuum.

Yield 65 mg, 55 %.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) : δ 9.02 (d, *J* = 43.6 Hz, 2H), 8.45 (d, *J* = 14.5 Hz, 6H), 8.01 (s, 2H), 7.78 (s, 4H), 7.52 (s, 2H), 7.42 (s, 2H), 7.18 (s, 2H), 4.42 – 3.71 (m, 15H), 3.71 – 3.14 (m, 8H), 1.38 – 0.95 (m, 23H) ppm

ESI-MS : *m/z* : 1986.3 [M-PF₆]⁺, 920.2 [M-2PF₆]²⁺, 565.4 [M-3PF₆]³⁺

V. Synthèse : Chapitre IV

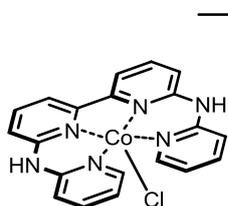
6,6'-bis(aminopyridyl)-2,2'-bipyridine (*bapbpy*)

6,6'-dibromo-2,2'-bipyridine (1.0 g, 3.18 mmol), Pd₂(dba)₃ (60 mg, 0.066 mmol), (R)-BINAP (80 mg, 0.128 mmol) and KO^tBu (2.3 g, 20.5 mmol) were suspended in degassed toluene (15 mL) under argon. A solution of 2-aminopyridine (908 mg, 9.62 mmol) was slowly added under stirring. The mixture was heated to 80 °C under argon for 3 days. The resulting orange suspension was cooled to room temperature and 100 mL of distilled water were added. The mixture was stirred vigorously for 1 h. The slightly brown solid was then filtered, washed with water and dried under vacuum.

Yield 1.01 g, 92 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.29 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H_{a,a'}), 7.92 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H_{h,h'}), 7.76 (m, 4H_{f,f'-e,e'}), 7.66 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H_{b,b'}), 7.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H_{c,c'}), 7.40 (s, 2H_d), 6.88 ppm (t, *J* = 6.1 Hz, 2H_{g,g'})

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ C_q : 154.6, 154.1, 153.5, C_H : 148.1, 138.8, 137.9, 116.7, 113.9, 111.8, 111.8 ppm
ESI-MS : *m/z* : 341.2 [M+H]⁺

[Co(*bapbpy*)Cl]Cl

To a suspension of *bapbpy* ligand (100 mg, 0.29 mmol) in methanol (50 mL), a solution of CoCl₂·6H₂O (69 mg, 0.29 mmol) in methanol (5 mL) was slowly added under continuous stirring. This mixture was stirred 30 min to give a clear yellow solution. The solution was then filtered to remove any remaining ligand.

Addition of Et₂O (100 mL) gave a precipitate, which was collected and thoroughly washed with Et₂O. Drying the resulting powder under vacuum afforded the desired compound as a pale yellow solid. X-ray quality crystals were grown from layering iPr₂O on solution of the complex in methanol.

Yield 84 mg, 62 %.

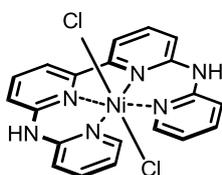
¹H-NMR (300 MHz, DMF-d₇) : δ 83.73 (br.), 75.30, 66.86, 54.08, 26.60, 24.51, 7.82, 6.83 ppm

¹H-NMR (300 MHz, MeOD) : δ 81.40, 71.30 (br.), 70.60, 54.48, 22.79, 11.24, 9.71 ppm

ESI-MS : *m/z* : 434.1 [M-Cl]⁺, 199.5 [M-2Cl]²⁺

UV-Vis : λ_{max} (MeOH) = 375 nm (ε = 9040 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

Anal. Calcd. for {C₂₀H₁₆N₆Cl₂Co + 0.6 H₂O} : C, 49.94; H, 3.60; N, 17.47. Found: C, 49.91; H, 3.43; N, 17.41

[Ni(*bapbpy*)Cl₂]

To a suspension of *bapbpy* ligand (100 mg, 0.29 mmol) in methanol (50 mL), a solution of NiCl₂·6H₂O (69 mg, 0.29 mmol) in methanol (5 mL) was slowly added under continuous stirring. This mixture was stirred 30 min to give a clear yellow solution. The solution was then filtered to remove any remaining ligand. Addition of Et₂O (100 mL) gave a precipitate, which was collected and thoroughly washed with Et₂O. Drying the resulting

Partie expérimentale

powder under vacuum afforded the desired compound as a pale brown solid. X-ray quality crystals were grown from layering $i\text{Pr}_2\text{O}$ on solution of the complex in methanol.

Yield 96 mg, 70 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMF-d_7) : δ 64.26, 56.19, 51.78, 35.58, 16.09, 12.22

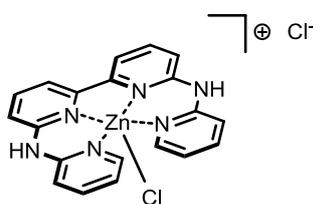
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD) : δ 65.09, 57.94, 51.35, 35.19, 17.19, 13.34, 4.57 ppm

ESI-MS : m/z : 397.1 $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{H}]^+$, 199.5 $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$

UV-Vis : λ_{max} (MeOH) = 381 nm (ϵ = 9042 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Anal. Calcd. for $\{\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ni} + 0.2 \text{H}_2\text{O} + 0.2 \text{MeOH}\}$: C, 50.47; H, 3.44; N, 17.51. Found: C, 50.42; H, 3.44; N, 17.51

[Zn(bapbpy)Cl]Cl



To a suspension of *bapbpy* ligand (150 mg, 0.44 mmol) in methanol (50 mL), a solution of ZnCl_2 (630 mg, 4.6 mmol) in ethanol (20 mL) was slowly added under continuous stirring. This mixture was stirred 4 h to give a clear pale yellow solution. The solution was then filtered to remove any remaining ligand. Addition of Et_2O (100 mL) gave a precipitate, which was collected and

thoroughly washed with Et_2O . Drying the resulting powder under vacuum afforded the desired compound as a pale yellow solid.

Yield 195 mg, 93 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O) : δ 8.00-8.15 (m, 8H), 7.37 (m, 4H), 7.24 (t, J = 6.2 Hz, 2H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, MeOD) : δ C_q : 155.2, 154.7, 147.3, C_H : 146.4, 142.0, 141.7, 118.3, 116.2, 115.7, 115.2

ESI-MS : m/z : 403.8 $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$

[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br



To a suspension of *bapbpy* ligand (85 mg, 0.25 mmol) in methanol (50 mL), a solution of $\text{CoBr}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (63.5 mg, 0.25 mmol) in methanol (5 mL) was slowly added under continuous stirring. This mixture was stirred 30 min to give a clear yellow solution. The solution was then filtered to remove any remaining ligand. Addition of Et_2O (100 mL) gave a precipitate, which was

collected and thoroughly washed with Et_2O . Drying the resulting powder under vacuum afforded the desired compound as a pale yellow solid. X-ray quality crystals were grown from layering $i\text{Pr}_2\text{O}$ on solution of the complex in methanol.

Yield 102 mg, 69 %.

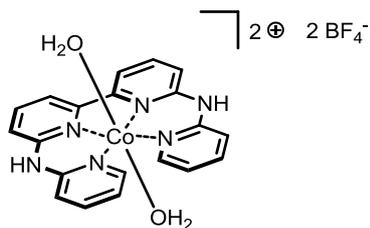
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMF-d_7) : δ 80.73, 74.99 (br.), 71.16, 54.34, 35.08, 25.44, 10.01, 8.38 ppm

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD) : δ 81.74, 70.72, 69.90 (br.), 54.34, 22.22, 11.71, 9.82 ppm

ESI-MS : m/z : 478.1 $[\text{M}-\text{MeOH}-\text{Br}]^+$, 398.1 $[\text{M}-\text{MeOH}-2\text{Br}+\text{H}]^+$, 199.5 $[\text{M}-\text{MeOH}-2\text{Br}]^{2+}$

UV-Vis : λ_{max} (MeOH) = 375 nm (ϵ = 9040 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Anal. Calcd. for $\{\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Br}_2\text{Co} + 0.9 \text{H}_2\text{O} + 0.2 \text{MeOH}\}$: C, 41.43; H, 3.25; N, 14.28. Found: C, 41.43; H, 3.10; N, 14.31

[Co(bapbpy)(H₂O)₂](BF₄)₂

To a suspension of *bapbpy* ligand (100 mg, 0.29 mmol) in methanol (50 mL), a solution of Co(BF₄)₆·6H₂O (99 mg, 0.29 mmol) in methanol (5 mL) was slowly added under continuous stirring. This mixture was stirred 30 min to give a clear yellow solution. The solution was then filtered to remove any remaining ligand. Solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid was collected and thoroughly washed with

Et₂O. Drying the powder under vacuum afforded the desired compound as a pale yellow solid.

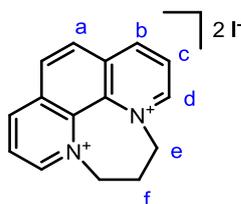
Yield 150 mg, 85 %.

¹H-NMR (300 MHz, MeOD) : δ 83.58, 72.28, 68.52 (br.), 54.84, 21.76, 11.76, 9.76 ppm

ESI-MS : m/z : 485.7 [M-2H₂O-BF₄]⁺, 199.5 [M-2H₂O-2BF₄]²⁺

UV-Vis : λ_{max} (MeOH) = 373 nm (ε = 10829 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

Anal. Calcd. for {C₂₀H₁₆N₆B₂F₈Co + 0.5 MeOH + 1.5 H₂O} : C, 39.59; H, 3.40; N, 13.51. Found: C, 39.60; H, 3.25; N, 13.40

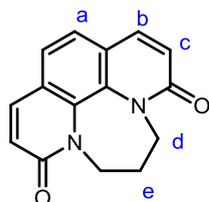
6,7-dihydro-5H-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthroline-1,10-dium diiodide (ddpdd)

To a solution of [1,10]phenanthroline (3.04 g, 16.9 mmol) in nitrobenzene (24 mL) was slowly added 1,3-diiodopropane (10 mL, 84.5 mmol). The reaction mixture was then heated to reflux for 4 hours. After cooling down to room temperature, the dark red precipitate was filtrated, washed with toluene and dried under vacuum.

Yield 7.45 g, 92 %.

¹H-NMR (300 MHz, D₂O) : δ 9.72 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H_{d,d'}), 9.52 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H_{c,c'}), 8.66 (s, 2H_{a,a'}), 8.61 (dd, *J* = 8.4, 5.7 Hz, 2H_{b,b'}), 5.21 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H_{e,e'}), 3.49 (p, *J* = 6.9 Hz, 2H_f) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, D₂O) : δ C_q : 134.2, 133.5, C_H : 150.9, 147.4, 130.3, 127.4, 60.5, 30.9 ppm

6,7-dihydro-5H-[1,4]diazepino[1,2,3,4-*lmn*][1,10]phenanthroline-2,9-dione (ddpd)

To a solution of NaOH (11.4 g, 0.28 mol) and K₃[Fe(CN)₆] (30 g, 84 mmol) in water (50 mL) was slowly added an ice-cold aqueous solution (30 mL) of *ddpdd* (4 g, 8.4 mmol). The reaction mixture was stirred for 2 hours and then carefully neutralized by addition of HCl solution. The aqueous phase was then extracted using CHCl₃ (5 x 50 mL). The organic extracts were collected and dried over

anhydrous Na₂SO₄. The solvent was then removed yielding a pale yellow residue, which was purified by silica gel chromatography (CH₂Cl₂/MeOH 2%). The resulting pale yellow solid was finally dried under vacuum.

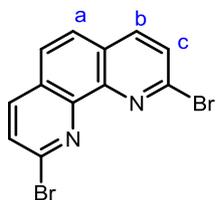
Yield 798 mg, 39 %.

Partie expérimentale

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.71 (d, $J = 9.5$ Hz, $2\text{H}_{c,c'}$), 7.35 (s, $2\text{H}_{a,a'}$), 6.79 (d, $J = 9.5$ Hz, $2\text{H}_{b,b'}$), 4.31 (t, $J = 6.4$ Hz, $4\text{H}_{d,d'}$), 2.45 (p, $J = 6.5$ Hz, $2\text{H}_{e,e'}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ C_q : 162.8, 132.3, 123.0, C_H : 138.9, 123.3, 122.8, 45.85, 25.86 ppm

2,9-dibromo-[1,10]phenanthroline (dbphen)



To a solution of PBr_5 (1.7 g, 3.96 mmol) in viscous melted POBr_3 (15.8 g, 55 mmol, 65°C) was slowly added *ddpd* (500 mg, 1.98 mmol). The reaction mixture was heated at 110°C overnight. After cooling down to 55°C , the reaction mixture was carefully quenched by addition of small amounts of crushed ice. The pH of the medium was then adjusted to slightly alkaline conditions (pH = 8) by addition of NaOH solution.

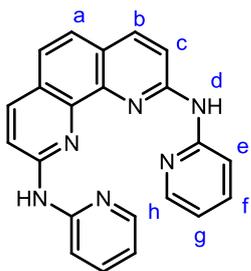
The resulting pale yellow precipitate was then filtrated, washed with water and dried under vacuum.

Yield 577 mg, 86 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.09 (d, $J = 8.4$ Hz, $2\text{H}_{c,c'}$), 7.82 (s, $2\text{H}_{a,a'}$), 7.79 (d, $J = 8.4$ Hz, $2\text{H}_{b,b'}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ C_q : 145.5, 143.1, 127.9, C_H : 138.2, 128.5, 126.5 ppm

bis-aminopyridyl-[1,10]phenanthroline (baphen)



2,9-dibromo-[1,10]phenanthroline (500 mg, 1.47 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (22 mg, 0.024 mmol), (R)-BINAP (28 mg, 0.045 mmol) and KO^tBu (1.05 g, 9.36 mmol) were suspended in degassed toluene (15 mL) under argon. A solution of 2-aminopyridine (415 mg, 4.41 mmol) was slowly added under stirring. The mixture was heated to 80°C under argon for 3 days. The resulting brownish suspension was cooled to room temperature and 100 mL of distilled water were added. The mixture was then stirred vigorously for 1 h. The slightly brown solid was then

filtered, washed with water and dried under vacuum.

Yield 454 mg, 84 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.32 (m, $2\text{H}_{a,a'}$), 8.19 (d, $J = 7.5$ Hz, $2\text{H}_{c,c'}$), 8.11 (d, $J = 8.4$ Hz, $2\text{H}_{h,h'}$), 7.98 – 7.69 (m, $4\text{H}_{e,e',f,f'}$), 7.61 (t, $J = 7.5$ Hz, $2\text{H}_{b,b'}$), 7.56 (s, $1\text{H}_{d,d'}$), 6.92 (m, $2\text{H}_{g,g'}$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ C_q : ppm

Annexes :

I. Annexes : chapitre II

Voltampérogramme cyclique du complexe **Ru-Cu** vague de déposition à la surface de l'électrode

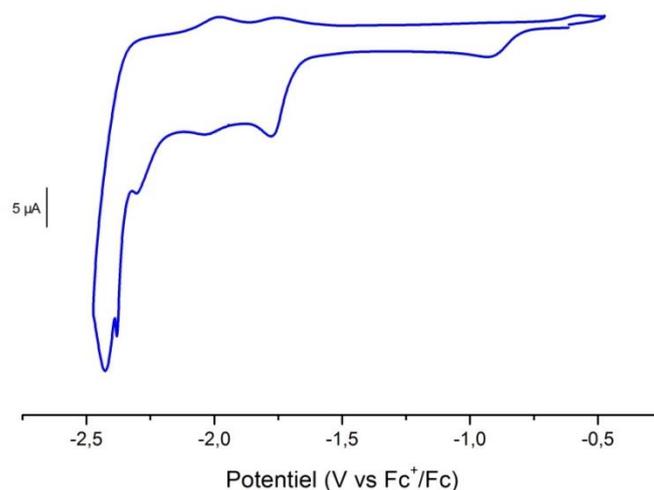


Figure S 1. Voltampérogramme cyclique du complexe **Ru-Cu** en solution (1mM) dans l'acétonitrile (0.1 M n-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), sous atmosphère inerte d'argon. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux.

Photocourants mesurés en tampon phosphate (0.1 M, pH = 7) pour les électrodes préparées par greffage direct des esters sur un film semiconducteur de NiO.

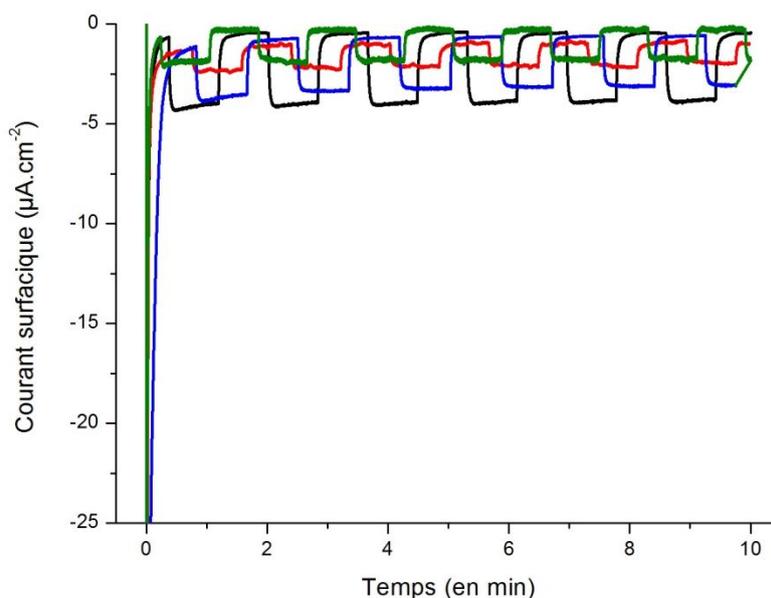


Figure S 2. Photocourants surfaciques mesurés en tampon phosphate (0.1 M, pH = 7) : **NiO|RuP₂-phen** (bleu), **NiO|RuP₂-bpy*** (vert), **NiO|RuP₄-phenamine** (noir) et **NiO|RuP₄-epip** (rouge), en présence de **[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂** (10 mM).

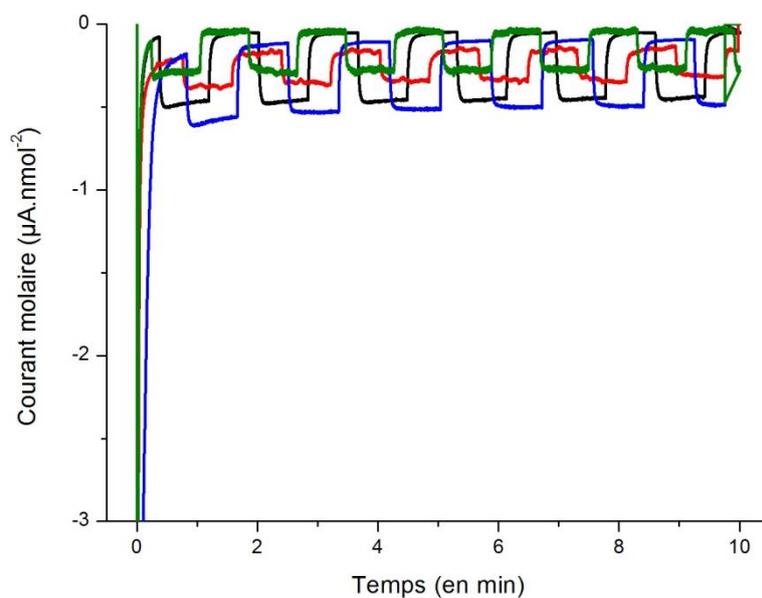


Figure S 3. Photocourants molaires mesurés en tampon phosphate (0.1 M, pH = 7) : **NiO/RuP₂-phen** (bleu), **NiO/RuP₂-bpy*** (vert), **NiO/RuP₄-phenamine** (noir) et **NiO/RuP₄-epip** (rouge), en présence de **[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂** (10 mM).

II. Annexes : chapitre IV

Structure cristallographique alternative du complexe **[Co(bapbpy)(MeOH)Cl]Cl**

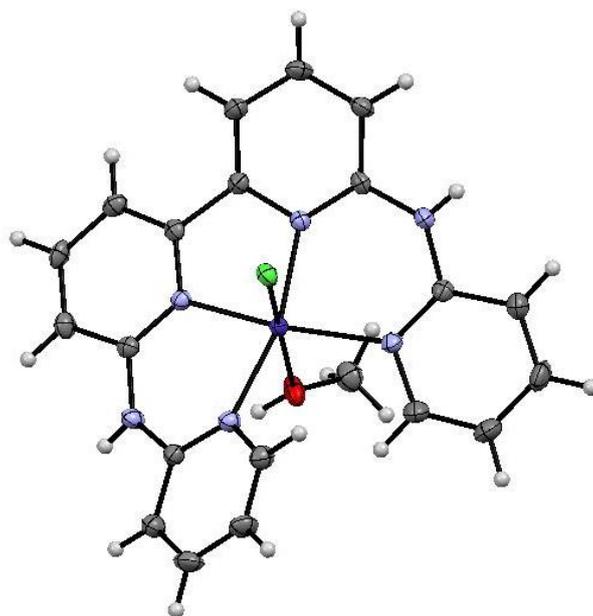


Figure S 4. Représentation ORTEP (50 % de probabilité) du complexe **[Co(bapbpy)(MeOH)Cl]Cl** (gris : carbone / bleu clair : azote / blanc : hydrogène / vert : chlore / bleu sombre : cobalt / rouge : oxygène).

Détermination du potentiel de réduction réversible de **p-CAH⁺** dans le DMF par voltampérométrie cyclique. L'expérience est réalisée sur électrode de platine et sous atmosphère d'hydrogène afin d'assurer la bonne réversibilité de la réduction de l'acide.

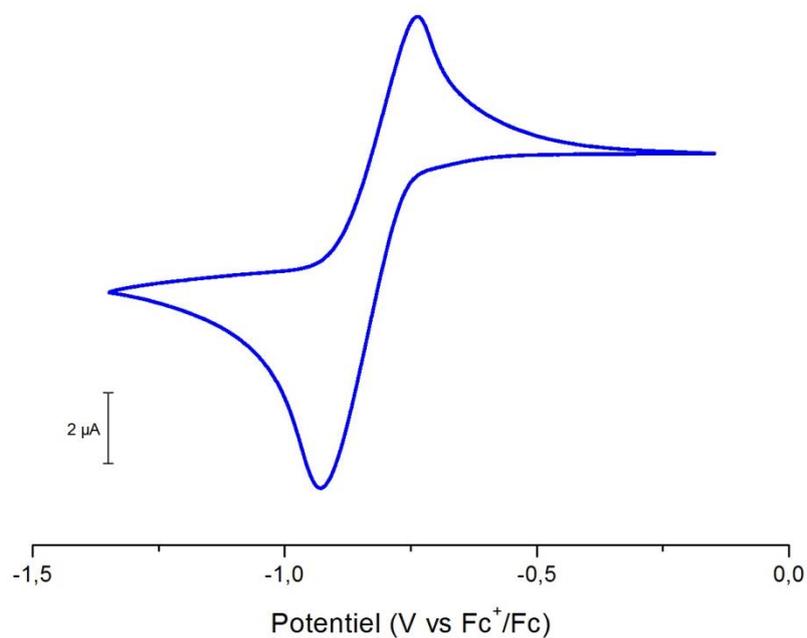
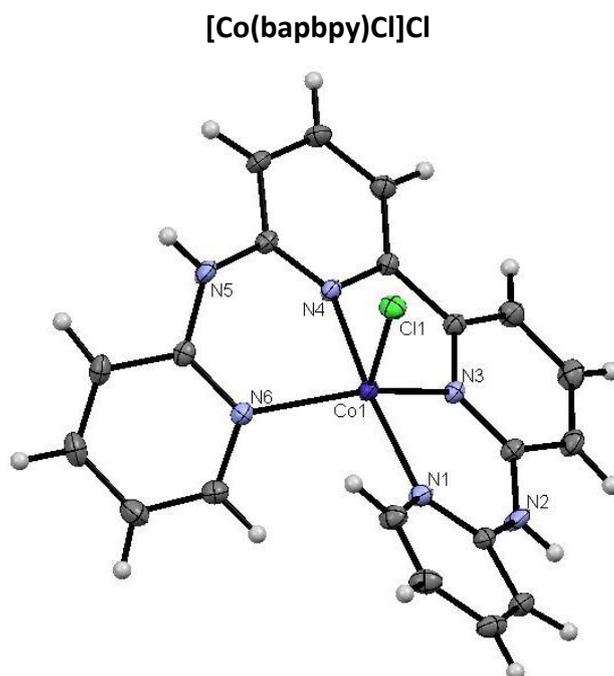


Figure S 5. Voltampérogramme cyclique du **p-CAH⁺** en solution (9 mM) dans le DMF (0.1 M n-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support), sous atmosphère d'hydrogène. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹. Électrode de travail : platine.

III. Données cristallographiques



Formule	$C_{21}H_{20}Cl_2CoN_6O$
Masse moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	502.26
Température (K)	150
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P_{-1}
Dimensions de la maille élémentaire (distance en Å / angle en °)	$a = 8.4314 (9)$
	$b = 10.6619 (9)$
	$c = 11.7732 (12)$
	$\alpha = 86.398 (8)$
	$\beta = 89.550 (8)$
	$\gamma = 83.366 (8)$
Volume ($Å^3$)	1049.19 (18)
Réflexions collectées	12731
Réflexions indépendantes	6357
Indice R (toutes données)	$R1 = 0.0528, wR2 = 0.0828$

Table 1. Données cristallographiques du composé **[Co(bapbpy)Cl]Cl**

Atome	X	Y	Z
Co(1)	1.35903(3)	0.34305(2)	1.26562(2)
Cl(1)	1.46253(5)	0.51990(4)	1.31899(4)
Cl(2)	0.83504(7)	0.82234(5)	1.22817(5)
O(1)	1.1157(2)	0.9901(2)	1.22559(16)
N(6)	1.13324(17)	0.36167(14)	1.33658(13)
N(5)	1.05420(18)	0.55662(15)	1.23257(13)
N(3)	1.46418(17)	0.24831(14)	1.13309(13)
N(1)	1.48790(18)	0.21808(14)	1.38096(13)
N(4)	1.24553(17)	0.44213(14)	1.12511(13)
N(2)	1.60468(19)	0.08024(15)	1.24572(13)
C(5)	1.5885(2)	0.11727(17)	1.35503(15)
C(18)	1.0261(2)	0.46413(17)	1.31510(15)
C(22)	1.0951(2)	0.27507(19)	1.41869(17)
C(7)	1.5664(2)	0.14204(17)	1.14160(15)
C(16)	1.1358(2)	0.54158(17)	1.13225(15)
C(15)	1.0999(2)	0.62955(18)	1.04000(16)
C(19)	0.8818(2)	0.48202(19)	1.37490(16)
C(14)	1.1759(2)	0.60694(19)	0.93921(17)
C(1)	1.4816(2)	0.24879(18)	1.49091(16)
C(12)	1.3173(2)	0.42025(17)	1.02458(15)
C(21)	0.9579(2)	0.2876(2)	1.48126(19)
C(11)	1.4329(2)	0.30483(17)	1.02694(15)
C(2)	1.5687(2)	0.18122(19)	1.57576(17)
C(20)	0.8488(2)	0.3941(2)	1.45806(18)
C(8)	1.6392(2)	0.08866(19)	1.04581(17)
C(13)	1.2849(2)	0.50000(18)	0.92891(16)
C(10)	1.5015(2)	0.25772(19)	0.93071(16)
C(9)	1.6069(2)	0.1471(2)	0.94071(17)
C(4)	1.6833(2)	0.04433(18)	1.43806(17)
C(3)	1.6721(2)	0.07600(18)	1.54855(17)
C(31)	1.0558(4)	1.0972(3)	1.1592(3)

Table 2. Coordonnées atomiques du composé [Co(bapppy)Cl]Cl

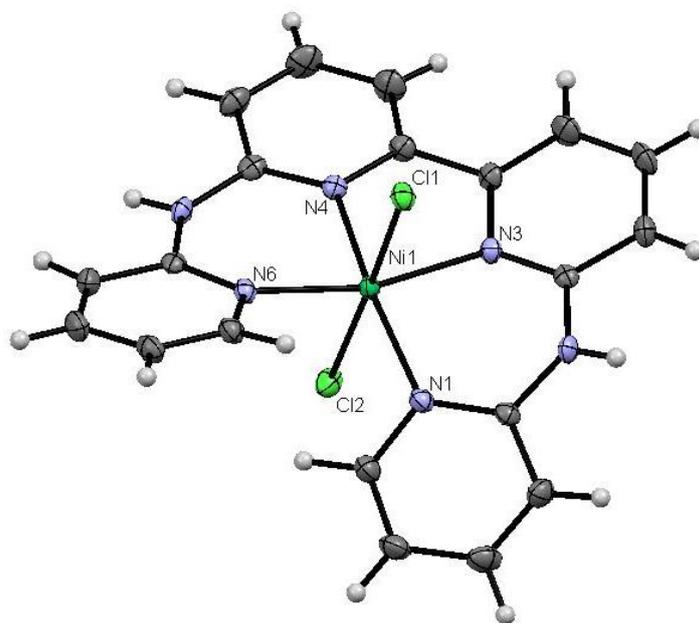
Liaisons	Longueur (Å)
Co(1)-N(3)	2.0518(15)
Co(1)-N(1)	2.0642(14)
Co(1)-N(6)	2.0665(15)
Co(1)-N(4)	2.0833(14)
Co(1)-Cl(1)	2.2911(6)
O(1)-C(31)	1.389(3)
O(1)-H(1A)	0.91(4)
N(6)-C(18)	1.347(2)
N(6)-C(22)	1.357(2)
N(5)-C(16)	1.371(2)

N(5)-C(18)	1.379(2)
N(5)-H(5)	0.86(2)
N(3)-C(7)	1.341(2)
N(3)-C(11)	1.367(2)
N(1)-C(5)	1.340(2)
N(1)-C(1)	1.354(2)
N(4)-C(16)	1.330(2)
N(4)-C(12)	1.346(2)
N(2)-C(5)	1.371(2)
N(2)-C(7)	1.377(2)
N(2)-H(2)	0.84(2)
C(5)-C(4)	1.404(2)
C(18)-C(19)	1.401(2)
C(22)-C(21)	1.364(3)
C(22)-H(22)	0.96(2)
C(7)-C(8)	1.400(3)
C(16)-C(15)	1.401(2)
C(15)-C(14)	1.366(3)
C(15)-H(15)	0.97(2)
C(19)-C(20)	1.362(3)
C(19)-H(19)	0.99(2)
C(14)-C(13)	1.390(3)
C(14)-H(14)	0.96(2)
C(1)-C(2)	1.362(3)
C(1)-H(1)	0.91(2)
C(12)-C(13)	1.377(2)
C(12)-C(11)	1.478(2)
C(21)-C(20)	1.391(3)
C(21)-H(21)	0.96(2)
C(11)-C(10)	1.365(3)
C(2)-C(3)	1.391(3)
C(2)-H(2A)	0.93(2)
C(20)-H(20)	0.93(2)
C(8)-C(9)	1.365(3)
C(8)-H(8)	0.94(2)
C(13)-H(13)	0.94(2)
C(10)-C(9)	1.392(3)
C(10)-H(10)	0.922(19)
C(9)-H(9)	0.93(2)
C(4)-C(3)	1.364(3)
C(4)-H(4)	0.97(2)
C(3)-H(3)	0.95(2)
C(31)-H(31A)	1.01(4)
C(31)-H(31B)	0.97(4)
C(31)-H(31C)	0.99(4)

Table 3. Longueurs de liaison du composé [Co(bapbpy)Cl]Cl

Liaisons	Angles (°)
N(3)-Co(1)-N(1)	90.44(6)
N(3)-Co(1)-N(6)	134.90(6)
N(1)-Co(1)-N(6)	102.82(6)
N(3)-Co(1)-N(4)	78.02(6)
N(1)-Co(1)-N(4)	168.20(6)
N(6)-Co(1)-N(4)	84.02(6)
N(3)-Co(1)-Cl(1)	118.61(5)
N(1)-Co(1)-Cl(1)	95.89(5)
N(6)-Co(1)-Cl(1)	102.86(5)
N(4)-Co(1)-Cl(1)	91.86(5)
C(31)-O(1)-H(1A)	111(2)
C(18)-N(6)-C(22)	117.07(16)
C(18)-N(6)-Co(1)	123.00(12)
C(22)-N(6)-Co(1)	119.47(12)
C(16)-N(5)-C(18)	127.66(15)
C(16)-N(5)-H(5)	114.2(15)
C(18)-N(5)-H(5)	115.4(15)
C(7)-N(3)-C(11)	117.86(15)
C(7)-N(3)-Co(1)	126.34(12)
C(11)-N(3)-Co(1)	115.67(11)
C(5)-N(1)-C(1)	117.52(15)
C(5)-N(1)-Co(1)	125.71(12)
C(1)-N(1)-Co(1)	116.40(12)
C(16)-N(4)-C(12)	119.39(14)
C(16)-N(4)-Co(1)	123.82(12)
C(12)-N(4)-Co(1)	114.84(10)
C(5)-N(2)-C(7)	132.60(16)
C(5)-N(2)-H(2)	113.0(15)
C(7)-N(2)-H(2)	112.9(15)
N(1)-C(5)-N(2)	121.61(15)
N(1)-C(5)-C(4)	121.88(17)
N(2)-C(5)-C(4)	116.52(15)
N(6)-C(18)-N(5)	121.13(16)
N(6)-C(18)-C(19)	121.95(17)
N(5)-C(18)-C(19)	116.92(15)
N(6)-C(22)-C(21)	123.94(17)
N(6)-C(22)-H(22)	115.5(14)
C(21)-C(22)-H(22)	120.6(14)
N(3)-C(7)-N(2)	121.20(16)
N(3)-C(7)-C(8)	121.92(16)
N(2)-C(7)-C(8)	116.88(15)
N(4)-C(16)-N(5)	118.67(15)
N(4)-C(16)-C(15)	121.94(16)
N(5)-C(16)-C(15)	119.38(15)
C(14)-C(15)-C(16)	117.75(16)
C(14)-C(15)-H(15)	124.3(12)

C(16)-C(15)-H(15)	117.9(12)
C(20)-C(19)-C(18)	119.32(17)
C(20)-C(19)-H(19)	124.8(13)
C(18)-C(19)-H(19)	115.8(13)
C(15)-C(14)-C(13)	120.90(17)
C(15)-C(14)-H(14)	118.5(14)
C(13)-C(14)-H(14)	120.6(14)
N(1)-C(1)-C(2)	123.56(18)
N(1)-C(1)-H(1)	114.6(14)
C(2)-C(1)-H(1)	121.7(14)
N(4)-C(12)-C(13)	122.13(16)
N(4)-C(12)-C(11)	114.15(14)
C(13)-C(12)-C(11)	123.72(16)
C(22)-C(21)-C(20)	118.20(19)
C(22)-C(21)-H(21)	117.3(13)
C(20)-C(21)-H(21)	124.5(13)
C(10)-C(11)-N(3)	122.75(16)
C(10)-C(11)-C(12)	122.68(16)
N(3)-C(11)-C(12)	114.56(15)
C(1)-C(2)-C(3)	118.68(19)
C(1)-C(2)-H(2A)	119.9(14)
C(3)-C(2)-H(2A)	121.4(14)
C(19)-C(20)-C(21)	119.50(18)
C(19)-C(20)-H(20)	119.3(13)
C(21)-C(20)-H(20)	121.2(13)
C(9)-C(8)-C(7)	119.23(17)
C(9)-C(8)-H(8)	121.7(13)
C(7)-C(8)-H(8)	119.1(13)
C(12)-C(13)-C(14)	117.76(17)
C(12)-C(13)-H(13)	120.1(13)
C(14)-C(13)-H(13)	122.0(13)
C(11)-C(10)-C(9)	118.80(17)
C(11)-C(10)-H(10)	120.9(12)
C(9)-C(10)-H(10)	120.3(12)
C(8)-C(9)-C(10)	119.44(18)
C(8)-C(9)-H(9)	118.2(13)
C(10)-C(9)-H(9)	122.4(13)
C(3)-C(4)-C(5)	119.30(17)
C(3)-C(4)-H(4)	123.7(12)
C(5)-C(4)-H(4)	117.0(12)
C(4)-C(3)-C(2)	119.04(17)
C(4)-C(3)-H(3)	119.8(14)
C(2)-C(3)-H(3)	121.2(14)
O(1)-C(31)-H(31A)	104.5(17)
O(1)-C(31)-H(31B)	111(2)
H(31A)-C(31)-H(31B)	120(3)
O(1)-C(31)-H(31C)	107(2)
H(31A)-C(31)-H(31C)	109(3)
H(31B)-C(31)-H(31C)	105(3)

Table 4. Angles du composé [Co(bapbpy)Cl]Cl**[Ni(bapbpy)Cl₂]**

Formule	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ NiN ₆
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	470.00
Température (K)	150
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
Dimensions de la maille élémentaire (distance en Å /angle en °)	a = 15.1392 (5)
	b = 14.3957 (7)
	c = 8.9151 (4)
	α = 90
	β = 99.521 (4)
	γ = 90
Volume (Å ³)	1916.18 (13)
Réflexions collectées	11815
Réflexions indépendantes	5797
Indice R (toutes données)	R1 = 0.0716, wR2 = 0.0900

Table 5. Données cristallographiques du composé [Ni(bapbpy)Cl₂]

Atome	X	Y	Z
Ni(1)	0.74965(2)	0.49755(2)	1.00664(3)
Cl(1)	0.63729(4)	0.39111(4)	0.85727(6)
Cl(2)	0.86588(4)	0.59531(4)	1.16430(6)
N(2)	0.56315(13)	0.57656(14)	1.0896(2)
N(5)	0.93516(13)	0.44024(14)	0.8940(2)
N(1)	0.69234(12)	0.49346(13)	1.1999(2)
C(9)	0.62062(18)	0.68989(18)	0.6960(3)
C(3)	0.62517(17)	0.48920(19)	1.4715(3)
C(19)	0.85560(17)	0.23484(17)	1.1599(3)
C(1)	0.73831(16)	0.45477(17)	1.3275(3)
N(6)	0.82849(12)	0.38180(13)	1.0352(2)
C(5)	0.61423(15)	0.53318(16)	1.2117(2)
C(20)	0.80261(16)	0.30879(17)	1.1132(3)
C(17)	0.96824(16)	0.30374(19)	1.0401(3)
C(2)	0.70723(17)	0.44899(18)	1.4622(3)
C(7)	0.51839(16)	0.66698(17)	0.8677(3)
N(4)	0.80920(12)	0.53664(13)	0.8303(2)
C(4)	0.57938(17)	0.53263(19)	1.3473(3)
C(8)	0.53745(17)	0.70489(18)	0.7372(3)
C(14)	0.92910(17)	0.54593(18)	0.6883(3)
C(13)	0.88674(18)	0.61716(19)	0.6043(3)
C(16)	0.90886(15)	0.37587(15)	0.9922(2)
C(15)	0.88920(15)	0.50791(15)	0.8051(2)
C(12)	0.80614(19)	0.65106(19)	0.6358(3)
C(6)	0.58390(15)	0.61422(15)	0.9586(2)
N(3)	0.66422(12)	0.59978(13)	0.9209(2)
C(18)	0.94230(17)	0.23378(18)	1.1261(3)
C(10)	0.68171(16)	0.63618(15)	0.7883(2)
C(11)	0.76881(16)	0.60854(16)	0.7483(2)

Table 6. Coordonnées atomiques du composé [Ni(bapbpy)Cl₂]

Liaisons	Longueur (Å)
Ni(1)-N(4)	2.0177(18)
Ni(1)-N(3)	2.0238(18)
Ni(1)-N(6)	2.0409(19)
Ni(1)-N(1)	2.0537(17)
Ni(1)-Cl(2)	2.4969(6)
Ni(1)-Cl(1)	2.5030(6)
N(2)-C(6)	1.371(3)
N(2)-C(5)	1.376(3)
N(2)-H(2)	0.79(3)
N(5)-C(15)	1.371(3)
N(5)-C(16)	1.378(3)
N(5)-H(5)	0.84(3)

N(1)-C(5)	1.333(3)
N(1)-C(1)	1.352(3)
C(9)-C(10)	1.370(3)
C(9)-C(8)	1.385(4)
C(9)-H(9)	0.91(3)
C(3)-C(4)	1.358(3)
C(3)-C(2)	1.385(3)
C(3)-H(3)	0.96(2)
C(19)-C(20)	1.356(3)
C(19)-C(18)	1.395(3)
C(19)-H(19)	0.93(2)
C(1)-C(2)	1.362(3)
C(1)-H(1)	1.01(2)
N(6)-C(16)	1.338(3)
N(6)-C(20)	1.353(3)
C(5)-C(4)	1.397(3)
C(20)-H(20)	0.98(2)
C(17)-C(18)	1.362(4)
C(17)-C(16)	1.393(3)
C(17)-H(17)	0.93(2)
C(2)-H(2A)	0.92(2)
C(7)-C(8)	1.359(3)
C(7)-C(6)	1.397(3)
C(7)-H(7)	0.93(2)
N(4)-C(15)	1.333(3)
N(4)-C(11)	1.353(3)
C(4)-H(4)	0.92(2)
C(8)-H(8)	0.94(2)
C(14)-C(13)	1.365(4)
C(14)-C(15)	1.399(3)
C(14)-H(14)	0.95(3)
C(13)-C(12)	1.385(4)
C(13)-H(13)	0.89(3)
C(12)-C(11)	1.373(3)
C(12)-H(12)	0.92(3)
C(6)-N(3)	1.330(3)
N(3)-C(10)	1.359(3)
C(18)-H(18)	0.94(3)
C(10)-C(11)	1.477(3)

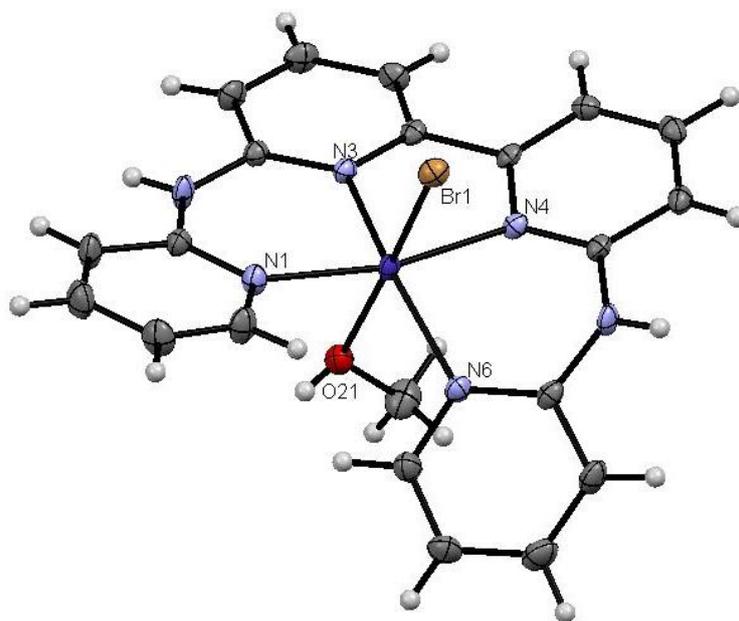
Table 7. Longueurs de liaison du composé $[\text{Ni}(\text{bapbpy})\text{Cl}_2]$

Liaisons	Angles (°)
N(4)-Ni(1)-N(3)	80.96(7)
N(4)-Ni(1)-N(6)	89.86(7)
N(3)-Ni(1)-N(6)	164.76(7)
N(4)-Ni(1)-N(1)	165.21(7)
N(3)-Ni(1)-N(1)	90.31(7)

N(6)-Ni(1)-N(1)	101.03(7)
N(4)-Ni(1)-Cl(2)	85.26(5)
N(3)-Ni(1)-Cl(2)	98.60(5)
N(6)-Ni(1)-Cl(2)	92.68(5)
N(1)-Ni(1)-Cl(2)	84.27(5)
N(4)-Ni(1)-Cl(1)	96.21(5)
N(3)-Ni(1)-Cl(1)	84.76(5)
N(6)-Ni(1)-Cl(1)	84.18(5)
N(1)-Ni(1)-Cl(1)	94.85(6)
Cl(2)-Ni(1)-Cl(1)	176.52(2)
C(6)-N(2)-C(5)	132.5(2)
C(6)-N(2)-H(2)	111.5(18)
C(5)-N(2)-H(2)	115.5(18)
C(15)-N(5)-C(16)	132.3(2)
C(15)-N(5)-H(5)	113.8(19)
C(16)-N(5)-H(5)	113.4(19)
C(5)-N(1)-C(1)	116.72(19)
C(5)-N(1)-Ni(1)	123.89(15)
C(1)-N(1)-Ni(1)	119.20(15)
C(10)-C(9)-C(8)	118.8(2)
C(10)-C(9)-H(9)	122.1(18)
C(8)-C(9)-H(9)	118.9(18)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(2)
C(4)-C(3)-H(3)	121.2(16)
C(2)-C(3)-H(3)	119.5(16)
C(20)-C(19)-C(18)	118.2(2)
C(20)-C(19)-H(19)	119.2(14)
C(18)-C(19)-H(19)	122.6(14)
N(1)-C(1)-C(2)	124.2(2)
N(1)-C(1)-H(1)	116.5(12)
C(2)-C(1)-H(1)	119.3(12)
C(16)-N(6)-C(20)	116.9(2)
C(16)-N(6)-Ni(1)	123.87(16)
C(20)-N(6)-Ni(1)	119.02(15)
N(1)-C(5)-N(2)	121.43(19)
N(1)-C(5)-C(4)	122.2(2)
N(2)-C(5)-C(4)	116.3(2)
N(6)-C(20)-C(19)	124.1(2)
N(6)-C(20)-H(20)	114.0(15)
C(19)-C(20)-H(20)	121.9(15)
C(18)-C(17)-C(16)	119.5(2)
C(18)-C(17)-H(17)	123.9(16)
C(16)-C(17)-H(17)	116.5(16)
C(1)-C(2)-C(3)	118.1(2)
C(1)-C(2)-H(2A)	121.0(15)
C(3)-C(2)-H(2A)	120.5(15)
C(8)-C(7)-C(6)	119.0(2)
C(8)-C(7)-H(7)	123.0(15)
C(6)-C(7)-H(7)	117.9(15)

C(15)-N(4)-C(11)	119.23(19)
C(15)-N(4)-Ni(1)	125.43(15)
C(11)-N(4)-Ni(1)	114.46(15)
C(3)-C(4)-C(5)	119.6(2)
C(3)-C(4)-H(4)	123.2(15)
C(5)-C(4)-H(4)	117.3(15)
C(7)-C(8)-C(9)	119.7(2)
C(7)-C(8)-H(8)	118.2(14)
C(9)-C(8)-H(8)	122.1(14)
C(13)-C(14)-C(15)	118.7(2)
C(13)-C(14)-H(14)	121.8(16)
C(15)-C(14)-H(14)	119.4(16)
C(14)-C(13)-C(12)	120.2(2)
C(14)-C(13)-H(13)	117.3(18)
C(12)-C(13)-H(13)	122.4(18)
N(6)-C(16)-N(5)	120.8(2)
N(6)-C(16)-C(17)	122.1(2)
N(5)-C(16)-C(17)	117.2(2)
N(4)-C(15)-N(5)	120.8(2)
N(4)-C(15)-C(14)	121.3(2)
N(5)-C(15)-C(14)	117.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)	118.3(2)
C(11)-C(12)-H(12)	119.1(17)
C(13)-C(12)-H(12)	122.6(17)
N(3)-C(6)-N(2)	120.1(2)
N(3)-C(6)-C(7)	121.9(2)
N(2)-C(6)-C(7)	118.0(2)
C(6)-N(3)-C(10)	118.5(2)
C(6)-N(3)-Ni(1)	124.88(15)
C(10)-N(3)-Ni(1)	113.88(14)
C(17)-C(18)-C(19)	118.9(2)
C(17)-C(18)-H(18)	120.3(16)
C(19)-C(18)-H(18)	120.8(16)
N(3)-C(10)-C(9)	122.0(2)
N(3)-C(10)-C(11)	114.6(2)
C(9)-C(10)-C(11)	123.2(2)
N(4)-C(11)-C(12)	122.1(2)
N(4)-C(11)-C(10)	114.66(19)
C(12)-C(11)-C(10)	123.2(2)

Table 8. Angles du composé [Ni(bapbpy)Cl₂]

[Co(bapbpy)(MeOH)Br]Br

Formule	$C_{23}H_{24}Br_2CoN_6O_3$
Masse moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	651.23
Température (K)	150
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P_{-1}
Dimensions de la maille élémentaire (distance en Å / angle en °)	$a = 8.8059 (4)$
	$b = 10.4325 (5)$
	$c = 14.5584 (6)$
	$\alpha = 76.448 (4)$ $\beta = 78.239 (4)$ $\gamma = 87.680 (4)$
Volume ($Å^3$)	1272.87 (10)
Réflexions collectées	30685
Réflexions indépendantes	7744
Indice R (toutes données)	$R1 = 0.0536, wR2 = 0.0712$

Table 9. Données cristallographiques du composé **[Co(bapbpy)(MeOH)Br]**

Atome	X	Y	Z
Br(1)	1.02738(3)	1.09272(2)	0.71802(2)
Co(1)	0.88590(3)	0.87021(3)	0.78542(2)
O(21)	0.76537(19)	0.66882(17)	0.82982(13)
N(1)	1.0381(2)	0.79162(19)	0.68374(13)
N(2)	1.1546(2)	0.6402(2)	0.79817(13)
N(3)	0.9981(2)	0.77110(17)	0.89299(12)
N(4)	0.7736(2)	0.94607(18)	0.90112(12)
N(5)	0.6147(2)	1.0912(2)	0.81273(13)
N(6)	0.6890(2)	0.92641(18)	0.72456(13)
C(1)	1.0380(3)	0.8440(3)	0.58897(16)
C(2)	1.1331(3)	0.8041(3)	0.51424(17)
C(3)	1.2387(3)	0.7052(3)	0.53681(18)
C(4)	1.2447(3)	0.6525(3)	0.63138(18)
C(5)	1.1418(2)	0.6974(2)	0.70414(15)
C(6)	1.1000(2)	0.6736(2)	0.88567(15)
C(7)	1.1558(3)	0.6002(2)	0.96558(16)
C(8)	1.1013(3)	0.6272(2)	1.05389(16)
C(9)	0.9928(3)	0.7266(2)	1.06291(16)
C(10)	0.9448(2)	0.7968(2)	0.98166(15)
C(11)	0.8318(2)	0.9055(2)	0.98277(15)
C(12)	0.7934(3)	0.9664(2)	1.05922(16)
C(13)	0.6956(3)	1.0744(2)	1.05042(16)
C(14)	0.6377(3)	1.1183(2)	0.96754(16)
C(15)	0.6784(2)	1.0491(2)	0.89428(15)
C(16)	0.5930(2)	1.0235(2)	0.74522(15)
C(17)	0.4645(3)	1.0592(3)	0.70119(17)
C(18)	0.4333(3)	0.9913(3)	0.63737(18)
C(19)	0.5307(3)	0.8900(3)	0.61644(17)
C(20)	0.6544(3)	0.8608(2)	0.66129(17)
C(21)	0.6182(3)	0.6485(3)	0.8928(2)
Br(2)	0.59128(3)	0.62301(2)	0.19201(2)
O(22)	0.5243(9)	0.7040(6)	0.0317(16)
O(22B)	0.5479(9)	0.6823(9)	0.041(3)
C(22)	0.8620(4)	0.4275(3)	0.6825(2)
O(23)	0.5980(5)	0.5440(3)	0.0659(15)
C(23)	0.6513(17)	0.4580(14)	0.050(4)
O(23B)	0.6087(5)	0.4239(4)	0.0385(17)
C(23B)	0.643(2)	0.455(2)	0.033(4)

Table 10. Coordonnées atomiques du composé [Co(bapbpy)(MeOH)Br]

Liaisons	Longueur (Å)
Br(1)-Co(1)	2.5636(4)
Co(1)-N(3)	2.0703(17)
Co(1)-N(4)	2.0795(18)
Co(1)-N(1)	2.0809(18)
Co(1)-N(6)	2.1062(17)

Co(1)-O(21)	2.2854(18)
O(21)-C(21)	1.418(3)
O(21)-H(21)	0.70(3)
N(1)-C(5)	1.338(3)
N(1)-C(1)	1.360(3)
N(2)-C(5)	1.385(3)
N(2)-C(6)	1.385(3)
N(2)-H(2)	0.81(3)
N(3)-C(6)	1.338(3)
N(3)-C(10)	1.365(3)
N(4)-C(15)	1.333(3)
N(4)-C(11)	1.360(3)
N(5)-C(16)	1.384(3)
N(5)-C(15)	1.387(3)
N(5)-H(5)	0.80(3)
N(6)-C(16)	1.342(3)
N(6)-C(20)	1.355(3)
C(1)-C(2)	1.368(3)
C(1)-H(1)	0.92(3)
C(2)-C(3)	1.388(3)
C(2)-H(2A)	0.92(3)
C(3)-C(4)	1.369(3)
C(3)-H(3)	0.97(3)
C(4)-C(5)	1.403(3)
C(4)-H(4)	0.90(3)
C(6)-C(7)	1.402(3)
C(7)-C(8)	1.367(3)
C(7)-H(7)	0.91(3)
C(8)-C(9)	1.391(3)
C(8)-H(8)	0.97(2)
C(9)-C(10)	1.374(3)
C(9)-H(9)	0.89(2)
C(10)-C(11)	1.478(3)
C(11)-C(12)	1.385(3)
C(12)-C(13)	1.389(3)
C(12)-H(12)	0.91(3)
C(13)-C(14)	1.378(3)
C(13)-H(13)	1.01(2)
C(14)-C(15)	1.404(3)
C(14)-H(14)	0.94(3)
C(16)-C(17)	1.407(3)
C(17)-C(18)	1.367(3)
C(17)-H(17)	0.91(2)
C(18)-C(19)	1.384(4)
C(18)-H(18)	0.94(2)
C(19)-C(20)	1.370(3)
C(19)-H(19)	0.89(3)
C(20)-H(20)	0.96(2)
C(21)-H(21A)	0.91(3)

C(21)-H(21B)	0.89(3)
C(21)-H(21C)	0.99(3)
O(22)-C(22)	1.497(8)
O(22)-H(22)	0.8400
O(22B)-C(22)	1.334(7)
O(22B)-H(22B)	0.8400
C(22)-H(22A)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800
C(22)-H(22D)	0.9800
C(22)-H(22E)	0.9800
C(22)-H(22F)	0.9800
C(22)-H(22G)	0.9800
O(23)-C(23)	1.41(2)
O(23)-H(23)	0.8400
C(23)-H(23E)	0.9800
C(23)-H(23F)	0.9800
C(23)-H(23G)	0.9800
O(23B)-C(23B)	1.41(3)
O(23B)-H(23B)	0.8400
C(23B)-H(23A)	0.9800
C(23B)-H(23C)	0.9800
C(23B)-H(23D)	0.9800

Table 11. Longueurs de liaison du composé [Co(bapbpy)(MeOH)Br]

Liaisons	Angles (°)
N(3)-Co(1)-N(4)	79.00(7)
N(3)-Co(1)-N(1)	90.65(7)
N(4)-Co(1)-N(1)	167.94(7)
N(3)-Co(1)-N(6)	153.80(7)
N(4)-Co(1)-N(6)	86.62(7)
N(1)-Co(1)-N(6)	105.28(7)
N(3)-Co(1)-O(21)	78.29(7)
N(4)-Co(1)-O(21)	98.20(7)
N(1)-Co(1)-O(21)	85.58(7)
N(6)-Co(1)-O(21)	82.28(7)
N(3)-Co(1)-Br(1)	105.03(5)
N(4)-Co(1)-Br(1)	87.22(5)
N(1)-Co(1)-Br(1)	89.54(6)
N(6)-Co(1)-Br(1)	95.93(5)
O(21)-Co(1)-Br(1)	174.16(5)
C(21)-O(21)-Co(1)	121.21(16)
C(21)-O(21)-H(21)	111(3)
Co(1)-O(21)-H(21)	115(3)
C(5)-N(1)-C(1)	117.09(19)
C(5)-N(1)-Co(1)	124.98(15)
C(1)-N(1)-Co(1)	117.85(15)
C(5)-N(2)-C(6)	133.67(19)

C(5)-N(2)-H(2)	112.6(19)
C(6)-N(2)-H(2)	113.3(18)
C(6)-N(3)-C(10)	118.48(18)
C(6)-N(3)-Co(1)	125.56(14)
C(10)-N(3)-Co(1)	115.27(13)
C(15)-N(4)-C(11)	118.70(18)
C(15)-N(4)-Co(1)	124.73(14)
C(11)-N(4)-Co(1)	114.72(13)
C(16)-N(5)-C(15)	129.86(19)
C(16)-N(5)-H(5)	112.5(19)
C(15)-N(5)-H(5)	115.0(19)
C(16)-N(6)-C(20)	117.11(18)
C(16)-N(6)-Co(1)	123.97(14)
C(20)-N(6)-Co(1)	118.91(15)
N(1)-C(1)-C(2)	124.4(2)
N(1)-C(1)-H(1)	114.7(18)
C(2)-C(1)-H(1)	120.9(18)
C(1)-C(2)-C(3)	117.6(2)
C(1)-C(2)-H(2A)	119.4(18)
C(3)-C(2)-H(2A)	122.9(18)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(2)
C(4)-C(3)-H(3)	119.2(16)
C(2)-C(3)-H(3)	121.3(16)
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(2)
C(3)-C(4)-H(4)	121.2(17)
C(5)-C(4)-H(4)	119.2(17)
N(1)-C(5)-N(2)	121.72(19)
N(1)-C(5)-C(4)	121.8(2)
N(2)-C(5)-C(4)	116.48(19)
N(3)-C(6)-N(2)	121.10(18)
N(3)-C(6)-C(7)	121.9(2)
N(2)-C(6)-C(7)	117.0(2)
C(8)-C(7)-C(6)	118.9(2)
C(8)-C(7)-H(7)	121.2(17)
C(6)-C(7)-H(7)	119.9(17)
C(7)-C(8)-C(9)	119.8(2)
C(7)-C(8)-H(8)	119.9(15)
C(9)-C(8)-H(8)	120.1(15)
C(10)-C(9)-C(8)	118.7(2)
C(10)-C(9)-H(9)	121.1(16)
C(8)-C(9)-H(9)	120.3(16)
N(3)-C(10)-C(9)	122.2(2)
N(3)-C(10)-C(11)	114.60(18)
C(9)-C(10)-C(11)	123.2(2)
N(4)-C(11)-C(12)	122.09(19)
N(4)-C(11)-C(10)	115.18(18)
C(12)-C(11)-C(10)	122.65(19)
C(11)-C(12)-C(13)	118.4(2)
C(11)-C(12)-H(12)	119.6(16)

C(13)-C(12)-H(12)	121.9(16)
C(14)-C(13)-C(12)	120.2(2)
C(14)-C(13)-H(13)	120.5(14)
C(12)-C(13)-H(13)	119.3(14)
C(13)-C(14)-C(15)	118.0(2)
C(13)-C(14)-H(14)	123.5(15)
C(15)-C(14)-H(14)	118.5(15)
N(4)-C(15)-N(5)	120.06(19)
N(4)-C(15)-C(14)	122.52(19)
N(5)-C(15)-C(14)	117.42(19)
N(6)-C(16)-N(5)	121.07(19)
N(6)-C(16)-C(17)	121.8(2)
N(5)-C(16)-C(17)	117.1(2)
C(18)-C(17)-C(16)	119.5(2)
C(18)-C(17)-H(17)	122.2(15)
C(16)-C(17)-H(17)	118.3(15)
C(17)-C(18)-C(19)	119.0(2)
C(17)-C(18)-H(18)	123.0(16)
C(19)-C(18)-H(18)	117.9(16)
C(20)-C(19)-C(18)	118.6(2)
C(20)-C(19)-H(19)	121.6(17)
C(18)-C(19)-H(19)	119.8(17)
N(6)-C(20)-C(19)	123.9(2)
N(6)-C(20)-H(20)	115.6(14)
C(19)-C(20)-H(20)	120.5(14)
O(21)-C(21)-H(21A)	112.4(19)
O(21)-C(21)-H(21B)	110.6(19)
H(21A)-C(21)-H(21B)	108(3)
O(21)-C(21)-H(21C)	107.9(19)
H(21A)-C(21)-H(21C)	107(3)
H(21B)-C(21)-H(21C)	111(3)
C(22)-O(22)-H(22)	109.5
C(22)-O(22B)-H(22B)	109.5
O(22)-C(22)-H(22A)	109.5
O(22)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
O(22)-C(22)-H(22D)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22D)	109.5
H(22C)-C(22)-H(22D)	109.5
O(22B)-C(22)-H(22E)	109.5
O(22B)-C(22)-H(22F)	109.5
H(22E)-C(22)-H(22F)	109.5
O(22B)-C(22)-H(22G)	109.5
H(22E)-C(22)-H(22G)	109.5
H(22F)-C(22)-H(22G)	109.5
C(23)-O(23)-H(23)	109.5
O(23)-C(23)-H(23E)	109.5
O(23)-C(23)-H(23F)	109.5
H(23E)-C(23)-H(23F)	109.5

O(23)-C(23)-H(23G)	109.5
H(23E)-C(23)-H(23G)	109.5
H(23F)-C(23)-H(23G)	109.5
C(23B)-O(23B)-H(23B)	109.5
O(23B)-C(23B)-H(23A)	109.5
O(23B)-C(23B)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23B)-H(23C)	109.5
O(23B)-C(23B)-H(23D)	109.5
H(23A)-C(23B)-H(23D)	109.5
H(23C)-C(23B)-H(23D)	109.5

Table 12. Angles du composé [Co(bapbpy)(MeOH)Br]

IV. Publications liées aux travaux de thèse

1. *Molecular cathode and photocathode materials for hydrogen evolution in photo-electrochemical devices,*

N. Queyriaux, N. Kaeffer, A. Morozan, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero,

J. Photochem. Photobiol. C, **2015**

DOI : 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.001

2. *Dye-Sensitized PS-b-P2VP-templated Nickel Oxide Films for Photoelectrochemical Applications,*

J. Massin, M. Bräutigam, N. Kaeffer, N. Queyriaux, M.J. Field, F.H. Schacher, J. Popp, M. Chavarot-Kerlidou, B. Dietzek and V. Artero,

Interface Focus, **2015**

DOI : 10.1098/rsfs.2014.0083 (cover)

3. *Recent Developments in Hydrogen Evolving Molecular Cobalt(II)-Polypyridyl Catalysts,*

N. Queyriaux, R.T. Jane, J. Massin, V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou,

Coord. Chem. Rev., **2015**

DOI : 10.1016/j.ccr.2015.03.014