



HAL
open science

Colorants organiques couplés à des catalyseurs de production d'hydrogène : nouveaux matériaux moléculaires pour la photosynthèse artificielle

Anthonin Moinel

► To cite this version:

Anthonin Moinel. Colorants organiques couplés à des catalyseurs de production d'hydrogène : nouveaux matériaux moléculaires pour la photosynthèse artificielle. Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2022. Français. NNT : 2022GRALV070 . tel-03977214

HAL Id: tel-03977214

<https://theses.hal.science/tel-03977214>

Submitted on 7 Feb 2023

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : CSV- Chimie et Sciences du Vivant

Spécialité : Chimie organique

Unité de recherche : Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux

Colorants organiques couplés à des catalyseurs de production d'hydrogène : nouveaux matériaux moléculaires pour la photosynthèse artificielle

Developing novel push-pull organic dyes and dye-catalyst assemblies for hydrogen production in dye-sensitized NiO photocathodes

Présentée par :

Anthonin MOINEL

Direction de thèse :

Murielle CHAVAROT-KERLIDOU

Directrice de thèse

Renaud DEMADRILLE

Co-directeur de thèse

Rapporteurs :

Chantal ANDRAUD

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Rhône Auvergne

Sébastien GOEB

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Bretagne et Pays de la Loire

Thèse soutenue publiquement le **22 novembre 2022**, devant le jury composé de :

Murielle CHAVAROT-KERLIDOU

Directrice de thèse

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Renaud DEMADRILLE

Co-directeur de thèse

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble

Chantal ANDRAUD

Rapporteuse

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Rhône-Auvergne

Sébastien GOEB

Rapporteur

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Bretagne et Pays de la Loire

Anne MILET

Présidente

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Yann PELLEGRIN

Examineur

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Bretagne et Pays de la Loire

Invitée :

Carole DUBOC

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes



Table des matières

Abréviations.....
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Les photocathodes à colorant pour la production photo-électrochimique d'hydrogène	9
1. Principe de fonctionnement d'une cellule photo-électrochimique à colorant.....	11
2. Propriétés des principaux composants d'une photocathode à colorant.....	13
2.1. Le matériau d'électrode	13
2.2. Le colorant	16
2.2.1. Complexes organométalliques	17
2.2.2. Colorants organiques.....	18
2.3. Le catalyseur	20
2.4. L'électrolyte	23
2.5. Mesures de l'activité photo-électrochimique de production d'hydrogène	24
3. État de l'art sur les photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène	25
3.1. Les différentes approches d'assemblage	25
3.1.1. Catalyseur en solution	25
3.1.2. Co-greffage	26
3.1.3. Assemblage couche par couche.....	27
3.1.4. Dyade moléculaire	28
3.2. Limitations actuelles des photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène	35
4. Conclusion et objectifs du projet de thèse	36
Chapitre 2 : Conception et synthèse d'une gamme de colorants organiques push-pull	39
1. Conception de structures de colorants par ingénierie moléculaire.....	41
1.1. Cahier des charges du colorant	41
1.2. Sélection de nouvelles structures.....	42

1.2.1. Groupement électro-donneur	42
1.2.2. Espaceur π -conjugué	43
1.2.3. Incorporation du motif électro-attracteur benzothiadiazole	44
1.2.4. Rétrosynthèse proposée pour les différentes structures de colorants	47
2. Validations des structures <i>via</i> modélisation par calculs DFT	50
3. Synthèse	53
3.1. Synthèse des synthons nécessaires à la construction des colorants	53
3.2. Synthèses des colorants organiques push-pull	56
3.2.1. Synthèse de ^{tBu} AM1 et ^{tBu} AM2	56
3.2.2. Synthèse de ^{tBu} pRK1	59
3.2.3. Synthèse de ^{tBu} AM3-TMS et ^{tBu} pRK3-TMS	60
4. Caractérisations optoélectroniques	62
4.1. Propriétés optiques	62
4.2. Propriétés électrochimiques	65
5. Conclusion du chapitre	66
Chapitre 3 : Évaluation des performances photovoltaïques et photo-électrochimiques des colorants push-pull	69
1. Préparation des électrodes mésoporeuses de NiO	71
1.1. Préparation du film de NiO	72
1.2. Caractérisation des films de NiO	73
1.3. Dopage de films de NiO par le lithium	74
1.4. Caractérisations des films de NiO dopés au lithium	75
1.5. Sensibilisation des films de NiO	78
1.5.1. Hydrolyse des fonctions d'ancrage esters	78
1.5.2. Sensibilisation des électrodes	79
1.5.3. Détermination de la concentration de surface en colorant	80
2. Evaluation des performances photovoltaïques des colorants	81
2.1. Fabrication de la cellule photovoltaïque	82

2.2. Valeurs caractéristiques	83
2.3. Influence de la composition de l'électrolyte	84
2.4. Influence d'un co-adsorbant	86
2.5. Comparaison avec le colorant de référence <i>P1</i>	88
2.6. Influence du dopage au lithium.....	90
2.7. Conclusion de l'étude p-DSSC.....	92
3. Tests d'activité photo-électrochimique de production d'hydrogène	93
3.1. Choix d'un catalyseur adéquat	93
3.2. Mise en œuvre des tests photo-électrochimiques.....	94
3.3. Mesures photo-électrochimiques	96
4. Conclusion du chapitre.....	101
Chapitre 4 : Construction de dyades moléculaires fonctionnelles pour la production d'hydrogène	103
1. Tentatives de couplage du catalyseur Cat1 avec AM1 et pRK1	105
1.1. Utilisation de différentes voies de synthèse	105
1.2. Mise en évidence de la fragilité du motif cyanoacrylamide.....	108
1.3. Voie de synthèse alternative	110
2. Synthèse, caractérisation et activité photo-électrochimique des dyades moléculaires AM3-Cat1 , pRK3-Cat1 et AM5-Cat1	111
2.1. Synthèse de AM3-Cat1 et pRK3-Cat1 par activation micro-ondes	111
2.2. Synthèse de AM5-Cat1	113
2.3. Caractérisations optoélectroniques	116
2.3.1. Caractérisations optiques	116
2.3.2. Caractérisations électrochimiques	117
2.4. Performances des dyades en DS-PEC	119
2.4.1. Préparation des films sensibilisés de NiO	120
2.4.2. Expériences photo-électrochimiques	120
2.5. Pistes d'élucidation de ces faibles performances photo-électrochimiques.....	123

3. Synthèse et caractérisation de la dyade moléculaire <i>AM1-Co</i>	126
3.1. Synthèse de la dyade AM1-Co	127
3.2. Caractérisations optoélectroniques	128
3.2.1. Propriétés optiques	128
3.2.2. Propriétés électrochimiques.....	129
3.3. Activité photo-électrochimique.....	130
3.3.1. Sensibilisation des films de NiO et NiO dopé 1,5% Li	130
3.3.2. Test d'activité photo-électrochimique	132
3.3.3. Production d'hydrogène	134
3.4. Limitations et stabilité	137
4. Conclusion	138
Conclusion générale et perspectives.....	141
Références.....	149
Partie expérimentale	159
Annexes.....	191

Abréviations

ALD : Dépôt par couche atomique

BTD : Benzothiadiazole

CDCA : Acide chénodéoxycholique

CDCl_3 : Chloroforme deutéré

CHCl_3 : Chloroforme

COSY : Spectroscopie de corrélation homonucléaire

DCM : Dichlorométhane

DFT : Théorie de la Densité de Fonctionnelle

DS-PEC : Cellule photo-électrochimique à colorant

n-DSSC : Cellule solaire à colorant de type n

p-DSSC : Cellule solaire à colorant de type p

EDX : analyse par rayons X à dispersion d'énergie

FTO : Oxyde d'étain dopé au fluor

HEC : Catalyseur de production d'hydrogène

HOMO : Orbitale moléculaire haute occupée

ICT : Transfert de charge interne

IDT : Indacénodithiophène

IO : Opale inverse

J_{sc} : Courant de court-circuit

LUMO : Orbitale moléculaire basse vacante

MES : acide 2-(*N*-morpholino)éthanesulfonique

MES : Microscope électronique à balayage

NBS : *N*-bromosuccinimide

NiO : Oxyde de nickel

OEC : Catalyseur de production d'oxygène

PCE : Efficacité de conversion en courant

PS : Photo-sensibilisateur

RMN : Résonance magnétique nucléaire

(p/n-)SC : Semi-conducteur (de type p ou de type n)

THF : Tétrahydrofurane

THF-d₈ : Tétrahydrofurane deutéré

TiO₂ : Oxyde de titane

TON : Turn-over number

TPA : Triphénylamine

UV-Vis : Ultraviolet Visible

VB : Bande de valence

V_{oc} : Tension en circuit ouvert

XPS : spectrométrie de photoélectrons X

Introduction générale

Plusieurs grands défis font face à l'humanité au XXI^{ème} siècle. Parmi eux se trouve l'approvisionnement en énergie d'une population mondiale toujours croissante et dont le niveau de vie moyen et les besoins augmentent. Aujourd'hui, 80 % de ces besoins énergétiques reposent sur des ressources fossiles. Un second défi est la réduction, voire la suppression des émissions de gaz à effet de serre, notamment le dioxyde de carbone (CO₂), en grande partie responsables du réchauffement climatique. Au premier abord, ces deux défis semblent s'opposer tant la société moderne s'est reposée sur la combustion polluante des ressources fossiles pour assouvir ses besoins en énergie. Déjà évoqué au début du siècle dernier par G. Ciamician ¹, l'utilisation de ces ressources fossiles n'est pas viable sur le long terme. La diminution drastique des réserves de pétrole, de gaz et de charbon rend les moyens de production associés de plus en plus cher, et les émissions de CO₂ relâchées dans l'atmosphère font d'énormes dégâts sur le climat et l'environnement en général.

De ce fait, les énergies renouvelables connaissent un essor depuis quelques décennies. Malheureusement, la part de solaire et d'éolien ne représente que 6,7 % des 14 200 MTEP d'énergie consommée dans le monde en 2021 ², ce qui est négligeable par rapport au potentiel de ces technologies solaires. En effet, le soleil est une source d'énergie infinie, apportant à la surface de la Terre assez d'énergie en moins de deux heures pour subvenir aux besoins mondiaux annuels ³.

Le panneau photovoltaïque au silicium est la technologie photovoltaïque la plus avancée et de fait, la plus connue aux yeux du grand public. Cependant, d'autres technologies existent, notamment les cellules solaires à colorant (DSSC pour *dye-sensitized solar cell*) qui ont vu le jour avec les travaux d'Amamiya en 1976 ⁴ et se sont démocratisées en 1991, avec les travaux de Grätzel et O'Reagan ⁵. Reposant sur un système de fonctionnement qui sera présenté au début du premier chapitre, ces cellules sont utilisées pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique et sont d'ores et déjà appliquées dans des projets à différentes échelles dans des façades de bâtiment, dans des objets électroniques du quotidien, et même pour des applications en intérieur avec des sources de lumières artificielles comme des lampes d'intérieur stylisées ⁶ (figure 0.1).

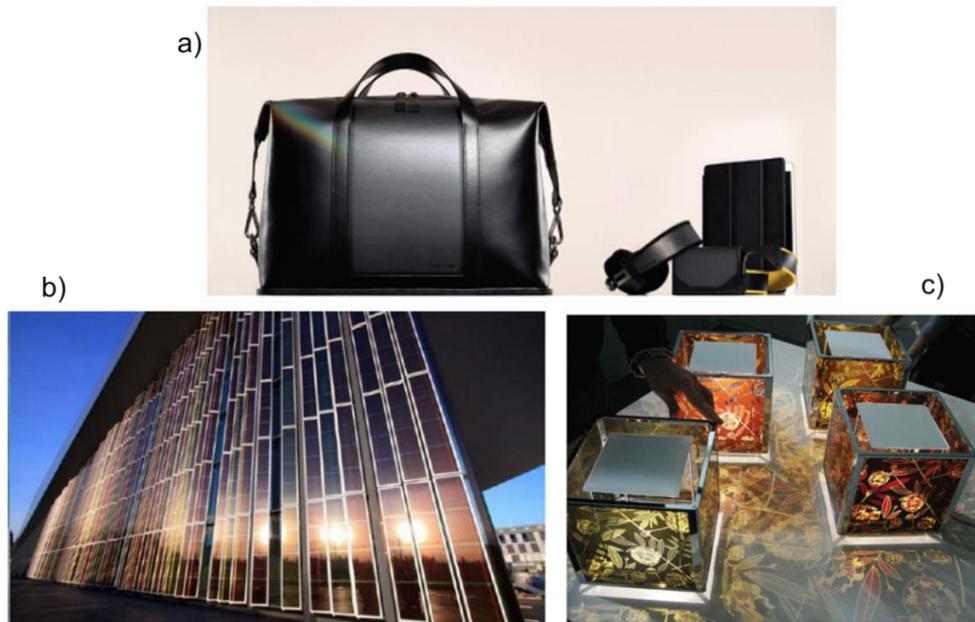


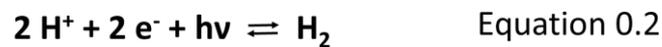
Figure 0.1 : Applications concrètes des DSSCs avec leur intégration dans a) des objets du quotidien par Exeger A.B., b) la façade d'un bâtiment de l'EPFL à Lausanne par Solaronix S.A., et c) des lampes d'intérieur par Sony.

Malheureusement, les technologies photovoltaïques souffrent du caractère intermittent, diffus et d'intensité relativement peu prévisible de l'énergie solaire ⁷. De ce fait, le photovoltaïque génère de l'électricité de manière fluctuante et intermittente, ce qui pose le problème d'approvisionnement en période de faible ou de non-enseulement et également de gestion au niveau des fluctuations dans le réseau. Une solution serait de stocker cette énergie solaire pour la réutiliser en fonction des besoins. Les technologies de batteries, déjà matures et utilisées dans des milliards de petits appareils électroniques sont une première option pour le stockage d'énergie électrique. Cependant, leur densité d'énergie massique relativement faible n'est pas suffisante pour l'alimentation de grosses infrastructures ^{8,9}.

Un moyen de stocker l'énergie solaire est la production de carburants solaires. Un carburant solaire est un composé dans lequel de l'énergie solaire a délibérément été stockée à l'intérieur de liaisons chimiques. Le dihydrogène (H_2), ou plus communément appelé « hydrogène », est un vecteur énergétique de choix avec une densité d'énergie massique environ 1 000 fois supérieure aux batteries lithium et trois fois supérieure à l'essence ¹⁰. Cela fait de lui un candidat intéressant pour devenir le carburant de demain. En effet, son utilisation à travers les piles à combustibles permet de générer de l'électricité à partir de dihydrogène (H_2) et de dioxygène (O_2) dont le seul sous-produit est l'eau ¹¹, ce qui s'inscrit parfaitement dans une politique de décarbonation de l'énergie. Cependant, 96 % de la production mondiale d'hydrogène est issue du reformage de carburants fossiles, méthode de production industrielle émettant plus de 10 kg de CO_2 par kilogramme d'hydrogène produit ¹². Existe-

t-il un moyen de produire de l'hydrogène sans émettre de CO_2 ? La réponse est oui, grâce à l'électrolyse de l'eau. Cette méthode représente les 4 % restant de la production mondiale d'hydrogène car limitée par l'utilisation de platine dans les électrolyseurs, métal rare et cher augmentant les coûts de production. De plus, l'électricité fournie dans ces électrolyseurs doit provenir de sources renouvelables pour s'inscrire dans une politique de développement durable. Une nouvelle question émerge alors, comment produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire ?

Pour répondre à cette question, il est bon de s'intéresser à la réaction de photolyse de l'eau mise en lumière par Fujishima et Honda en 1972 ¹³ (équations 0.1, 0.2 et 0.3).



Quelque peu oubliée durant quelques décennies, cette réaction revient sur le devant de la scène scientifique dans les années 2000 avec la photosynthèse artificielle, largement inspirée de la photosynthèse naturelle. A termes, cette technologie permettrait de fermer le cercle énergétique de l'hydrogène, le tout, sans aucune émission de CO_2 (Figure 0.2).

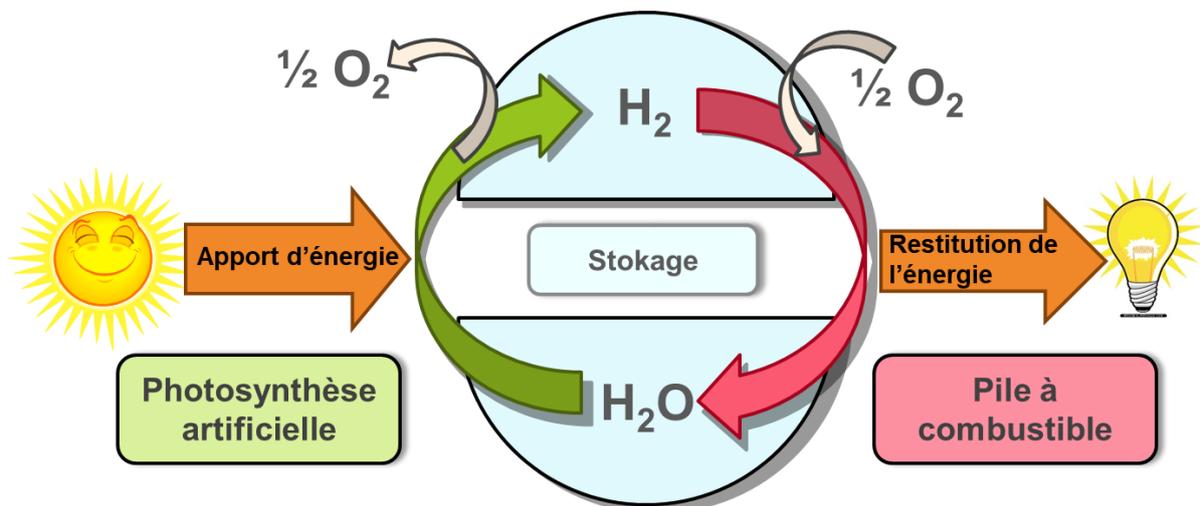


Figure 0.2 : Cycle énergétique de l'hydrogène combinant photosynthèse artificielle et pile à combustible pour une conversion d'énergie propre.

Pour cela, les chercheurs disposent d'une fabuleuse source d'inspiration dans La Nature, avec la photosynthèse, phénomène de conversion de l'énergie solaire en carburants cellulaires tels que les sucres, à partir de l'eau captée par les racines et du CO₂ capté par les feuilles. Voilà donc un système présentant un bilan carbone négatif, pourquoi ne pas essayer de le reproduire ? Il s'avère que la photosynthèse est un processus extrêmement complexe, ce qui lui permet d'utiliser le flux lumineux et gérer les transferts électroniques au sein des cellules, le tout, en n'utilisant que des molécules organiques comme pigments (colorants) et des centres catalytiques constitués exclusivement de métaux abondants tels que le fer, le nickel ou encore le manganèse ¹⁴. Il est donc difficile de la reproduire telle quelle, cependant, il s'agit d'un phénomène remarquable à étudier, à comprendre, et dont il est possible de s'inspirer pour produire notre énergie.

Différentes approches technologiques font aujourd'hui l'objet d'importants efforts de recherche. La première approche est d'utiliser directement les micro-organismes capables de générer de l'hydrogène par photosynthèse et développer leur potentiel pour une production d'hydrogène à grande échelle. Malgré de nombreuses études sur ce sujet ¹⁵⁻¹⁸, la production d'hydrogène par cette méthode a besoin de temps supplémentaire pour être industriellement viable.

La seconde option est de s'inspirer de la Nature pour développer des technologies recréant les trois processus fondamentaux de la photosynthèse qui sont ; 1) l'absorption de photon de la lumière, 2) une cascade électronique conduisant à la séparation des charges, et 3) la catalyse de la scission de l'eau. On parle alors de photosynthèse artificielle. Pour cela, différentes approches technologiques, résumées dans la figure 0.3, sont envisageables. L'approche la plus mature consiste à combiner un dispositif photovoltaïque et un électrolyseur pour obtenir un système dit « PV + Électrolyse ». L'électrolyse de l'eau est déjà appliquée industriellement, produisant aujourd'hui 4 % de l'hydrogène mondial ¹². Malheureusement, l'utilisation du platine comme électrodes augmente considérablement les coûts de production et freine le développement de cette technologie ¹⁹. D'autres approches plus amont visent à réaliser la conversion directe de l'énergie solaire en énergie chimique. Un exemple est la feuille artificielle du Pr. D. Nocera, publiée en 2012 ²⁰, qui consiste en une cellule de silicium sur les faces de laquelle sont déposés les catalyseurs : oxyde de cobalt pour l'oxydation de l'eau d'une part, et alliage de nickel, molybdène et zinc pour la réduction des protons en hydrogène d'autre part. Cependant, ce type de dispositif autonome non compartimenté pose quelques problèmes de séparation et de récupération du dioxygène et du dihydrogène qui sont produits simultanément. En parallèle, d'autres dispositifs, compartimentés cette fois, comme les cellules photo-électrochimiques sont l'objet d'un intérêt croissant dans la communauté internationale. Les cellules photo-électrochimiques à colorants (DS-PEC pour *dye-sensitized photo-electrochemical cell*) en particulier, représentées en figure 0.3, dont la construction est directement inspirée de celle des DSSCs, intègrent

des colorants et des catalyseurs moléculaires et se situent donc au cœur des recherches en photosynthèse artificielle.

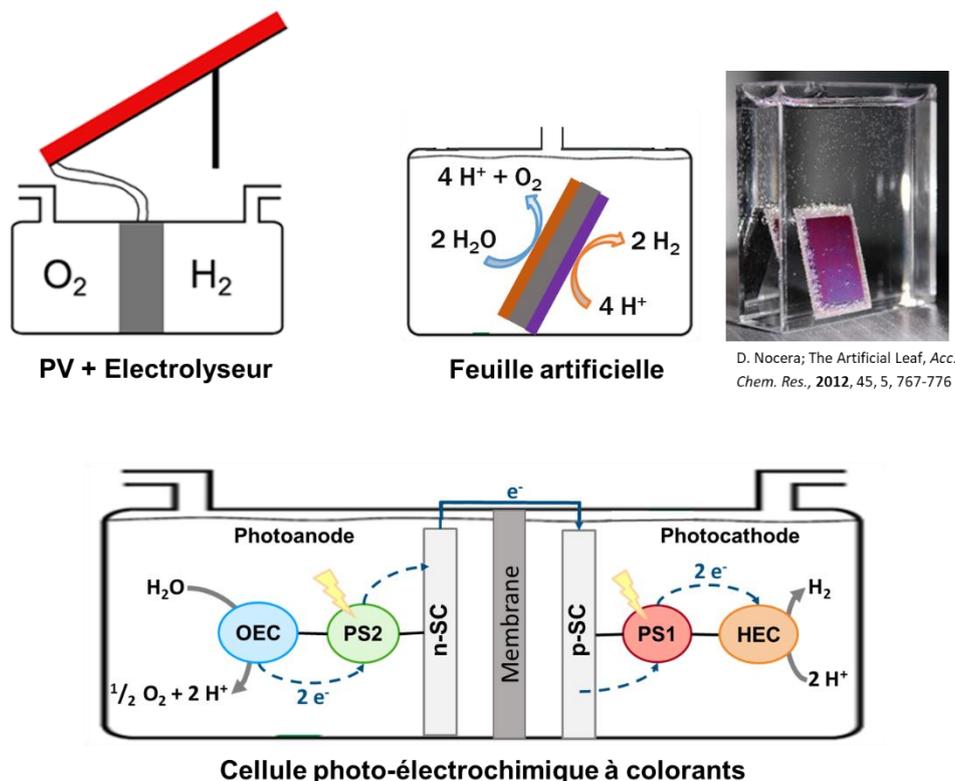


Figure 0.3 : Différents exemples de dispositifs pour la production d'hydrogène par photosynthèse artificielle.

Dans ces cellules DS-PECs, quatre composants principaux sont identifiés, à savoir le semi-conducteur (de type n à l'anode (n-SC) et de type p à la cathode (p-SC)), le photo-sensibilisateur (PS), le catalyseur (HEC pour H_2 -evolving catalyst ou OEC pour O_2 -evolving catalyst) et l'électrolyte. La nature et le rôle de chacun de ces composés seront explicités plus en détails dans le chapitre suivant. Afin de simplifier les études sur ce genre de cellules, il est possible de dissocier les côtés anodique et cathodique pour n'étudier qu'une électrode à la fois. Dans cette thèse, nous nous intéresserons exclusivement à la réduction des protons en hydrogène, donc à la partie cathodique des DS-PECs, et plus précisément à l'optimisation de la structure du photo-sensibilisateur (aussi appelé colorant) afin d'améliorer les performances du système global. Pour cela, le domaine des cellules solaires à colorant (DSSC), dont les DS-PECs sont issues, sera une grande source d'inspiration. En effet, depuis trente ans, de nombreuses études sur la structure des colorants utilisés et leurs effets sur les performances globales des DSSCs ont été menées ²¹⁻²³. Ainsi, une grande connaissance des relations structure/propriété et structure/activité a été accumulée dans le domaine. Malheureusement, toute cette expertise acquise

en DSSC n'est encore que faiblement utilisée dans le domaine des DS-PECs. Il existe certes des différences entre les deux applications, mais le rôle du colorant reste similaire et il semble pertinent d'apporter cette connaissance aux photocathodes de production d'hydrogène dans l'optique de comprendre leur fonctionnement et d'améliorer leurs performances.

C'est pourquoi ce projet de thèse est né de la collaboration entre deux équipes d'expertises complémentaires : La première équipe, SolHyCat (du laboratoire CBM), possède une expertise dans le domaine de la catalyse bio-inspirée pour l'énergie, et s'investit notamment dans l'intégration de catalyseurs à base de métaux abondants de la première série dans des dispositifs photo-électrochimiques pour la production d'hydrogène. La seconde équipe, le STEP (du laboratoire SyMMES), possède une expertise dans la conception et la synthèse de colorants organiques pour des applications en cellules solaires à colorants. Le but de ce projet est d'exploiter une partie des connaissances acquises dans le domaine des DSSCs, notamment l'ingénierie moléculaire des colorants, pour la conception de photo-sensibilisateurs possédant des propriétés optoélectroniques accrues dans l'optique d'améliorer les performances des photocathodes à colorant pour la production de carburants solaires.

**Chapitre 1 : Les photocathodes à colorant
pour la production photo-
électrochimique d'hydrogène**

1. Principe de fonctionnement d'une cellule photo-électrochimique à colorant

Comme présenté dans l'introduction, les cellules photo-électrochimiques à colorant (DS-PEC) sont inspirées des cellules solaires à colorant (DSSC) inventées par Grätzel et O'Reagan en 1991⁵. Depuis, de nombreuses études ont été menées sur ce sujet^{23,24}, et il est possible de distinguer trois types de DSSC ; les n-DSSC avec une photoanode et une contre-électrode au platine, les p-DSSC avec une photocathode et une contre-électrode au platine^{21,22}, et les DSSC tandem intégrant une photoanode et une photocathode. Dans ce projet, nous nous focaliserons sur les cellules de type p (p-DSSC). Le principe de fonctionnement de ces dernières repose sur des transferts mono-électroniques de charges entre les différents composants de la cellule suivant le schéma en figure 1.1. Quatre étapes élémentaires sont nécessaires au bon fonctionnement d'une telle photocathode, à savoir :

- 1) Absorption d'un photon du domaine du visible et excitation du colorant (noté PS)
- 2) Injection d'un électron de la bande de valence du semi-conducteur de type p (p-SC) vers le colorant excité pour obtenir sa forme réduite
- 3) Régénération du colorant par transfert d'électron au médiateur redox présent dans l'électrolyte
- 4) Enfin, régénération du médiateur redox à la contre-électrode et génération de courant électrique

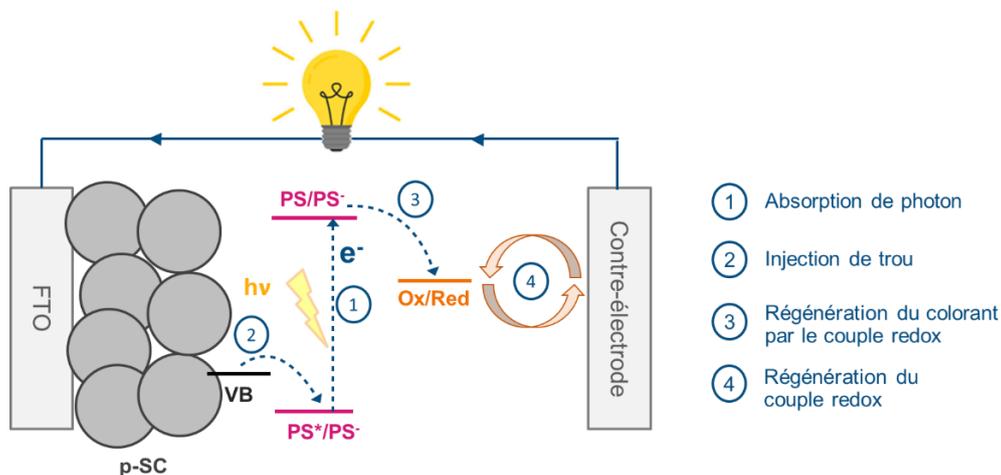


Figure 1.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant de type p (p-DSSC).

Dans les DSSCs, l'électrolyte est généralement organique (à base d'acétonitrile) et contient un couple redox tel que I^-/I_3^- ²⁵ ou Co^{2+}/Co^{3+} ^{26,27} nécessaire à la régénération du colorant.

En ce qui concerne les cellules photo-électrochimiques à colorant (DS-PEC), bien que leur fonctionnement soit proche de celui des DSSCs, plusieurs éléments de la cellule changent. Le couple

redox est remplacé par un catalyseur de production d'hydrogène qui va consommer les électrons photo-générés ramenant ainsi le colorant à son état fondamental. Ce remplacement implique le passage de processus mono-électroniques à des processus multi-électroniques plus complexes. Enfin, la présence de protons est indispensable pour la production d'hydrogène. Pour cela, l'électrolyte organique est remplacé par un électrolyte aqueux. Ces différences changent drastiquement le comportement des cellules, notamment la cinétique des transferts électroniques et la stabilité des photocathodes dans le temps.

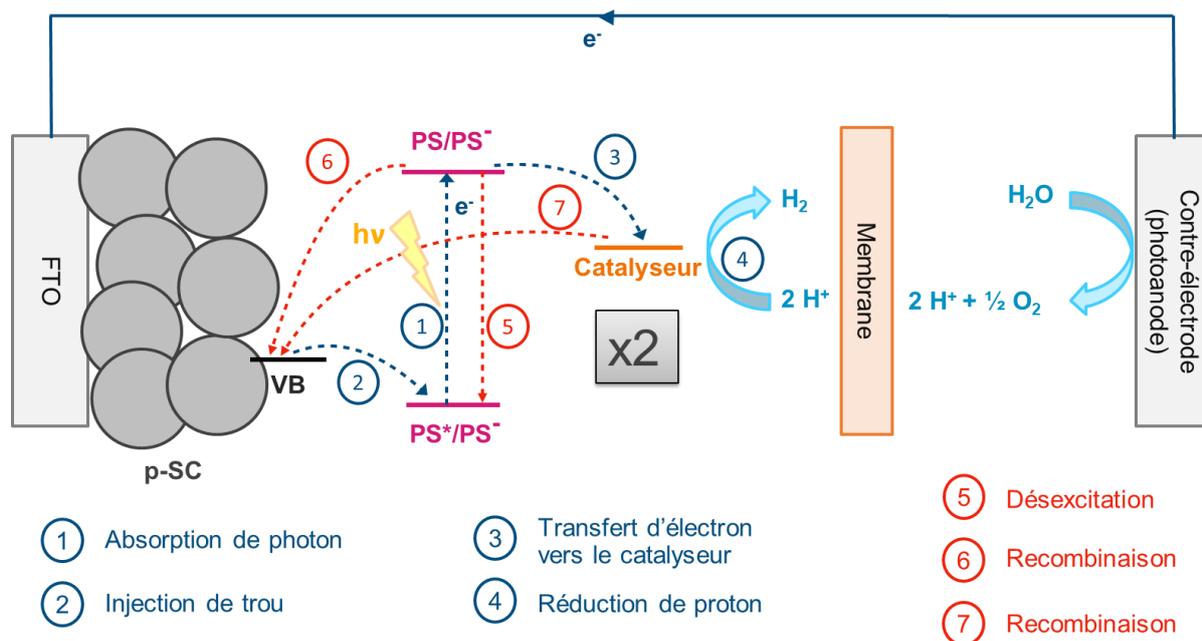


Figure 1.2 : Principe de fonctionnement d'une photocathode à colorant pour la production d'hydrogène.

Les processus élémentaires nécessaires à la production d'hydrogène dans ce type de cellule sont représentés par les flèches bleues dans la figure 1.2.

- 1) Absorption d'un photon par le colorant et excitation de ce dernier. Cette excitation se traduit par le passage d'un électron de l'orbitale frontière HOMO à l'orbitale frontière LUMO plus haute en énergie. Cette absorption de photon permet l'apport en énergie au système.
- 2) Réduction du colorant par injection d'un électron depuis la bande de valence du semi-conducteur de type p (ici oxyde de nickel) vers le trou laissé vacant dans l'orbitale frontière HOMO du colorant.
- 3) Réduction du centre métallique du catalyseur par le colorant réduit.

- 4) La réduction des protons en hydrogène nécessitant deux électrons, les trois étapes précédentes sont répétées une seconde fois afin de générer le deuxième électron requis pour produire de l'hydrogène.

Il existe également des phénomènes électroniques parasites qui nuisent au bon fonctionnement de la photocathode, représentés par les flèches rouges dans la figure 1.2. Il s'agit de la désexcitation (radiative ou non) du colorant (5 dans la figure 1.2) et de recombinaisons électroniques entre le colorant réduit et le semi-conducteur (6 dans la figure 1.2) ou entre le catalyseur et le semi-conducteur (7 dans la figure 1.2). Nos travaux vont porter sur l'optimisation des différents paramètres intervenant dans les DS-PECs pour faciliter les transferts électroniques favorables à la production d'hydrogène tout en limitant les recombinaisons parasites. Du fait de la complexité des systèmes DS-PECs, les deux photoélectrodes sont généralement développées indépendamment et évaluées dans des montages à trois électrodes. Pour la suite de du manuscrit, seul la photocathode sera considérée.

2. Propriétés des principaux composants d'une photocathode à colorant

2.1. Le matériau d'électrode

Pour des applications de photocathodes à colorant, le matériau d'électrode généralement utilisé est un oxyde métallique semi-conducteur de type p. Le rôle de ce dernier, en DS-PEC comme en DSSC, est multiple. Il est le support sur lequel le colorant et le catalyseur sont ancrés et fait le contact avec le circuit externe. Les matériaux semi-conducteurs doivent donc répondre à certains critères pour le bon fonctionnement d'une cellule DS-PEC, à savoir :

- Être transparent dans le domaine du visible
- Posséder une réactivité de surface pour ancrer de façon covalent les molécules à immobiliser
- Posséder une surface spécifique importante afin d'immobiliser un maximum de molécules actives
- Posséder une grande mobilité de porteurs de charges
- Être stable dans les conditions d'expériences, à savoir aqueuses et réductrices
- Posséder une bande de valence dont le niveau d'énergie permette un transfert rapide des électrons vers le colorant

Un avantage important des oxydes métalliques est la présence de fonctions hydroxyles à leur surface, groupement chimiquement réactifs avec des fonctions d'ancrage acide carboxylique ou acide

phosphonique pour la formation d'esters de surface permettant la chimisorption des molécules photosensibles.

Les oxydes métalliques de type p les plus courants sont regroupés dans la figure 1.3 tirée d'une publication de H. Tian ²⁸. Ici, ils sont classés en fonction de leur mobilité électronique et de leur transparence vis-à-vis du spectre solaire.

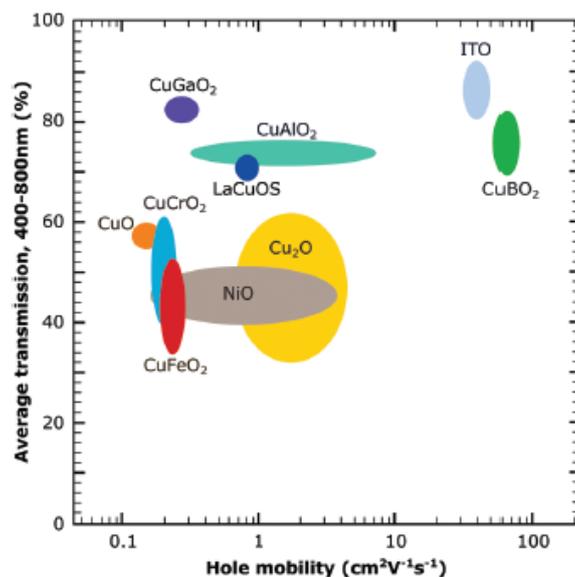


Figure 1.3 : Les différents oxydes métalliques semi-conducteurs de type p utilisés dans des photocathodes ²⁸.

Le semi-conducteur de type p (p-SC) le plus utilisé actuellement en DSSC et en DS-PEC est l'oxyde de nickel (NiO). En effet, sa bande interdite se situe entre 3,6 et 4,0 eV ²⁹, ce qui lui vaut d'être considéré comme quasi-transparent malgré une légère teinte grise ³⁰. Par ailleurs, cet oxyde est stable thermiquement et chimiquement ²⁹. Enfin, l'oxyde de nickel est facile à préparer et à utiliser et est peu coûteux, ce qui ne limite pas la montée en échelle de la production de telles électrodes. Deux procédés sont généralement utilisés pour la préparation des films de NiO mésoporeux ; un procédé sol-gel ³⁰⁻³², généralement *via* des précurseurs polymer-templated ³³⁻³⁸ avec lequel le film est formé directement sur le verre conducteur par recuit, ou, par dépôt d'une suspension de nanoparticules de NiO préformées sur le substrat. Les dépôts sur l'électrode peuvent être réalisés de différentes façons, par spin-coating, spray, screen-printing ou doctor blading ^{39,40}. Les films mésoporeux préparés ainsi présentent une grande surface spécifique et permettent de maximiser la quantité de molécules actives à la surface de l'électrode. Cependant, l'oxyde de nickel présente un inconvénient majeur. Il présente une mobilité de porteurs de charges très faible ^{41,42}. De ce fait, l'extraction des trous injectés dans le semi-conducteur par le circuit externe est relativement lente, ce qui augmente considérablement les risques de recombinaisons électroniques non-productives ^{41,42}. Cette faible mobilité de charges est

commune à la plupart des semi-conducteurs de type p, contrairement à la grande mobilité des électrons dans la plupart des oxydes métalliques semi-conducteurs de type n. De ce fait, les photocathodes sont pour le moment très loin de rivaliser avec leur homologue anodique, dont l'oxyde métallique le plus utilisé, le TiO_2 , présente une mobilité électronique plus importante de plusieurs unités de grandeur^{33,34,43}. Pour comparaison, le record d'efficacité de conversion en n-DSSC est de 14 %⁴⁴ contre 2,5 % en p-DSSC²⁶.

D'autres matériaux ont été reportés dans la littérature pour des applications en DS-PEC. Il est possible de citer les oxydes de cuivre (CuO et CuO_2)^{45,46}. Ces derniers présentent des propriétés optiques plus intéressantes que NiO mais ne sont pas stable à l'air. Une autre famille de matériaux sont les delafossites de formule générale ABO_2 , groupe caractérisé par des feuilles de cations A coordonnés linéairement et empilés entre des couches octaédriques à bords partagés (BO_6), avec notamment CuCrO_2 ^{47,48}, CuGaO_2 ⁴⁹, CuFe_2O_4 ⁵⁰ ou encore LaFeO_3 ⁵¹. Les deux premiers ont montré des photocourants plus importants que NiO ⁴⁷⁻⁴⁹ mais leur mise en œuvre est plus difficile que celle du NiO . Les deux derniers matériaux delafossites possède une bande interdite assez faible, cela se traduit par une absorption de photons du visible compétitive avec l'absorption par le colorant. Enfin, des exemples de DS-PEC utilisant de l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) ont également été reportés^{52,53}. L'ITO possède d'intéressantes propriétés, cependant, l'indium est un métal rare et cher, il est donc préférable de ne pas l'utiliser, notamment en vue d'une production à plus grande échelle.

Il existe plusieurs méthodes permettant d'augmenter les performances d'un semi-conducteur. La première méthode est le dopage. En effet, à l'instar de l'ITO ou du FTO, le dopage de certains oxydes par certains atomes permet de changer ou moduler les propriétés optoélectroniques du matériau. Ainsi, il est notamment possible d'augmenter la conductivité électronique de l'oxyde de nickel grâce à un dopage au lithium^{54,55}. Une étude similaire a été réalisée par Meyer *et al.* où le transport de charges dans le NiO est amélioré par dopage au cuivre et au potassium⁵². Plus récemment, Huijser *et al.* ont démontré que le dopage au cuivre de film de NiO permet d'augmenter la conductivité du matériau, permettant aux charges de s'éloigner plus rapidement de la surface du semi-conducteur⁵⁶. Cela a pour effet de diminuer les recombinaisons de charges à la surface de l'oxyde métallique. Une seconde méthode est de jouer sur la morphologie du semi-conducteur. Dans la majorité des cas, l'oxyde métallique utilisé forme une agrégation de nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres à la surface du verre conducteur. Pour augmenter la surface spécifique du matériau et donc le nombre potentiel de sites d'accroche pour le colorant, il est possible d'utiliser la technique de l'opale inverse^{47,52,53}. Cependant, la mise en œuvre de cette technique est plus compliquée et nécessite une bonne maîtrise du procédé qui comporte plusieurs étapes.

L'amélioration du semi-conducteur de type p est une des clés pour l'amélioration des performances à la fois des DSSCs et des DS-PECs. Cependant, et malgré de nombreuses études menées dans cette optique, les avancées dans ce domaine restent globalement timides. L'étude du semi-conducteur n'étant pas au cœur de ce projet, seule l'étude du dopage de l'oxyde de nickel par le lithium sera menée dans cette thèse.

2.2. Le colorant

Le colorant, ou photo-sensibilisateur (noté PS), est au cœur de la cellule photo-électrochimique. Son rôle d'absorption de photons de la lumière visible est la force motrice de la DS-PEC. En plus de cela, plusieurs autres propriétés du colorant sont indispensables au bon fonctionnement d'une DS-PEC. Cela crée un cahier des charges assez contraignant :

- Son spectre d'absorption doit être maximal dans le domaine du visible avec de bons coefficients d'extinction molaires ($> 20\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)⁵⁷
- Les conditions thermodynamiques doivent être respectées. C'est-à-dire, le niveau d'énergie de son orbitale frontière HOMO doit être plus bas que la bande de valence du semi-conducteur pour permettre le transfert d'un électron du semi-conducteur au « trou » de l'orbitale HOMO (voir flèche n°2 dans figure 1.2) du colorant photo excité. Aussi, le niveau d'énergie de son orbitale frontière LUMO doit être assez haute pour pouvoir réduire le centre métallique du catalyseur de production d'hydrogène (voir flèche n°3 dans figure 1.2).
- Les positions des orbitales frontières HOMO et LUMO doivent être spatialement séparées pour faciliter les transferts électroniques unidirectionnels vers le catalyseur et limiter les recombinaisons de charge parasites.
- La présence d'une ou plusieurs fonctions d'ancrage sur le colorant est nécessaire pour son immobilisation sur le semi-conducteur de manière robuste.
- Une bonne stabilité physique et chimique en conditions aqueuses réductrices est également souhaitable.

L'ensemble de ces conditions apportent des restrictions structurales importantes au colorant. La majeure partie de mes travaux de thèse relève de la conception et de la synthèse de structures moléculaires permettant de répondre au maximum à ce cahier des charges.

2.2.1. Complexes organométalliques

Un grand nombre d'études, en DSSC comme en DS-PEC, porte sur des colorants à base de métaux nobles comme le ruthénium (Ru) ^{58,59}, l'iridium (Ir) ^{60,61} ou encore le rhénium (Re) ⁶². Ces complexes organométalliques présentent des propriétés intéressantes comme une longue durée de vie de l'état excité ou encore une bonne stabilité chimique. Le colorant à base de ruthénium le plus utilisé est le complexe tris(2,2'-bipyridine)ruthénium [Ru(bpy)₃]²⁺ (figure 1.4) avec diverses fonctionnalisations sur les bipyridines pour l'introduction de fonctions d'ancrage carboxylates ou phosphonates (**RuP**, **RuP₃**) ^{53,63}. Il est également possible de remplacer l'une des bipyridines par un ligand π-étendu auquel est ensuite attaché un catalyseur de production d'hydrogène (figure 1.4) ⁶⁴⁻⁶⁸. Cependant, ces composés organométalliques présentent le désavantage de contenir des métaux nobles, rares et chers, dont certains dérivés sont toxiques pour l'Homme et l'environnement ⁶⁹. De nombreux projets de recherche visent donc à remplacer ces métaux nobles et à leur trouver des alternatives.

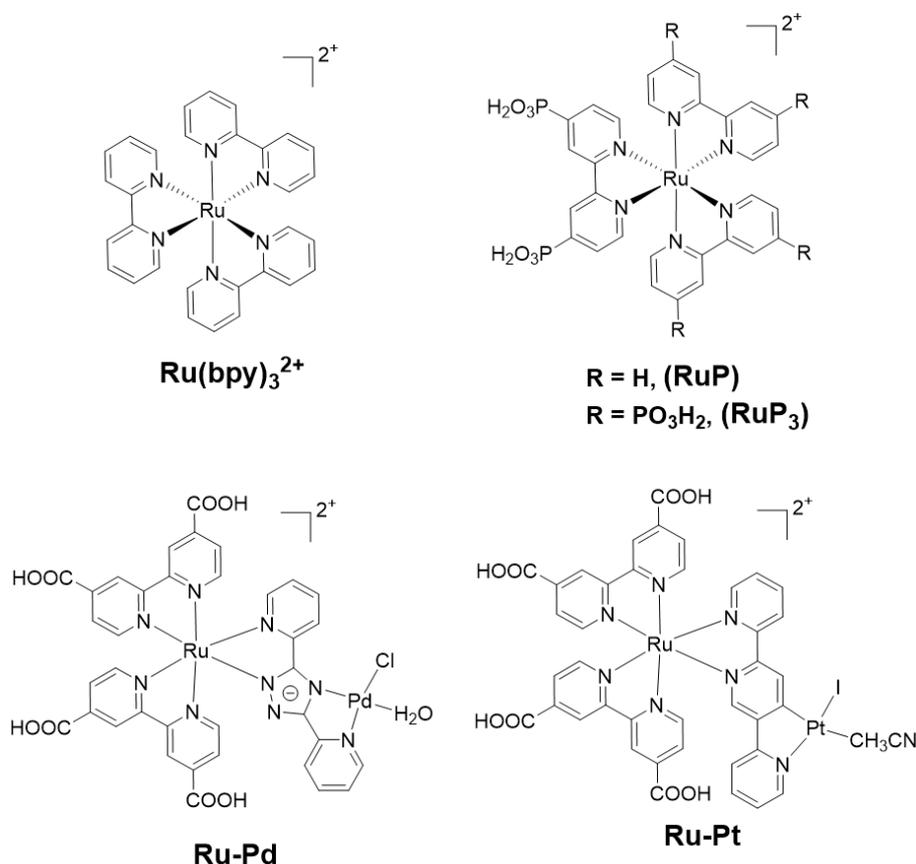


Figure 1.4 : Exemples de colorants et dyades moléculaires à base de ruthénium utilisés pour la production d'hydrogène en DS-PEC, Ru(bpy)₃²⁺⁷⁰, RuP et RuP₃⁷¹, Ru-Pd et Ru-Pt⁶⁶.

2.2.2. Colorants organiques

Une alternative largement suivie par la communauté scientifique est l'utilisation de colorants totalement organiques. Ces derniers présentent l'avantage d'être peu coûteux à synthétiser, offrant une large gamme de propriétés optoélectroniques et des coefficients d'extinction molaires relativement élevés. Les grandes familles de colorants organiques étudiées pour la construction de photocathodes sont les porphyrines⁷²⁻⁷⁴ (encadré rouge dans la figure 1.5), les diketopyrrolopyrroles^{47,48} (encadré jaune dans la figure 1.5), les pérylènes mono et di-imides⁷⁵⁻⁷⁸ (encadré orange dans la figure 1.5) et les structures dites « push-pull » (D- π -A)^{49,79-83} (encadré vert dans la figure 1.5).

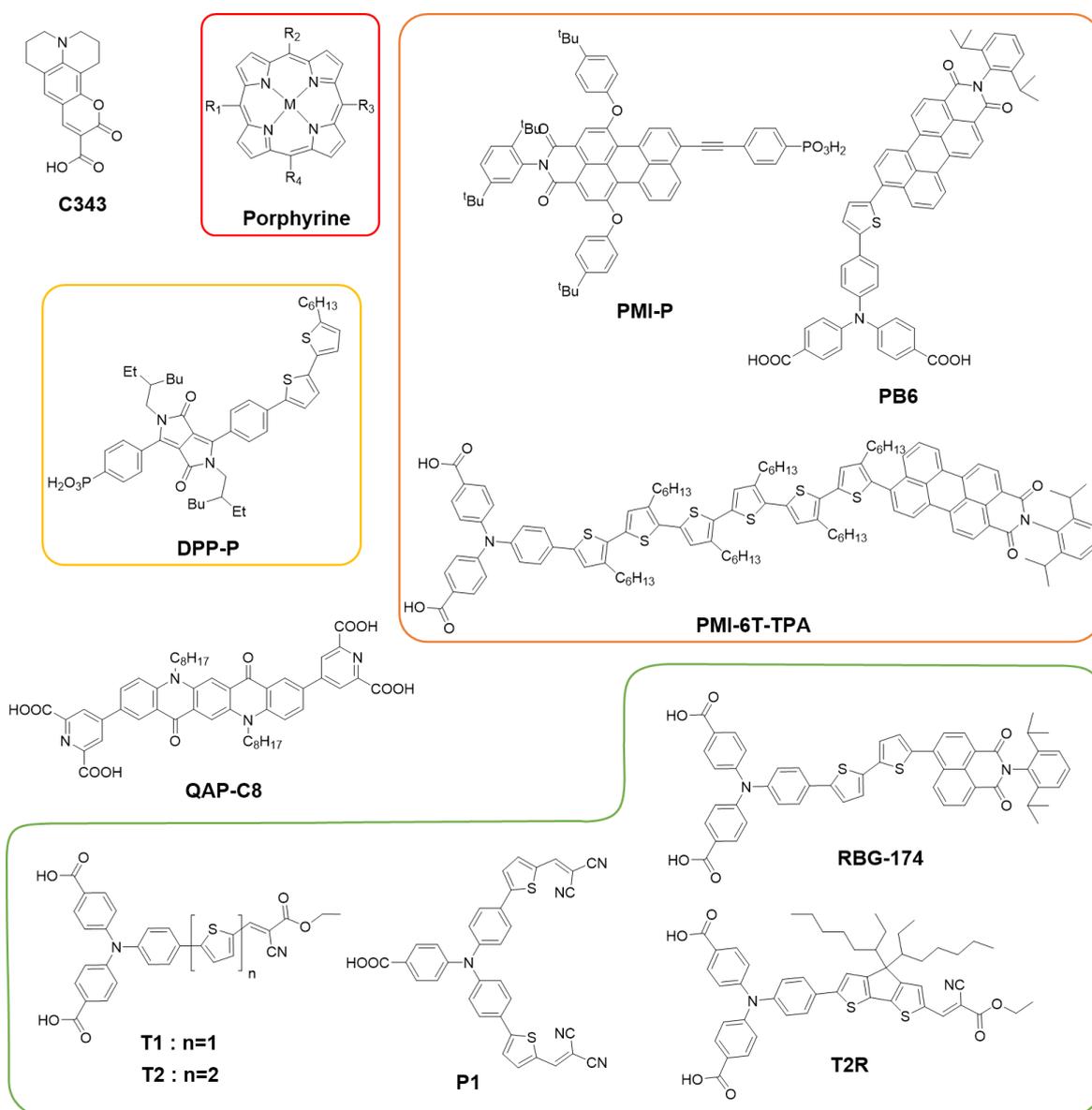


Figure 1.5 : Exemples de colorants organiques utilisés pour la production d'hydrogène en DSPEC, **C343**⁸⁴, **DPP-P**⁴⁸, **PMI-P**⁴⁷, **PB6**⁸⁵, **PMI-6T-TPA**⁷⁶, **QAP-C8**⁸⁶, **T1**⁸⁷, **T2**⁸⁸, **P1**⁸⁹, **RBG-174**⁹⁰ et **T2R**⁸³.

Le système dit push-pull (D- π -A) est réalisé lorsqu'un groupement électro-donneur (en vert dans la figure 1.6) rentre en conjugaison électronique, *via* un espaceur π -conjugué (en noir sur la figure 1.6), avec un groupement électro-attracteur (en rouge sur la figure 1.6). L'hybridation orbitale entre l'unité riche en électrons et l'unité électro-acceptrice va créer des niveaux HOMO et LUMO dont l'écart énergétique correspond aux énergies des photons du domaine visible du spectre solaire. Cette stratégie permet d'obtenir des molécules présentant une forte absorption dans le domaine du visible grâce à cette bande d'absorption supplémentaire appelée bande ICT (Internal Charge Transfer).

Cette architecture de type push-pull favorise également une séparation spatiale des charges sur la molécule à l'état excité (figure 1.6). En effet, l'orbitale frontière HOMO est généralement localisée sur le groupement électro-donneur de la molécule, alors que l'orbitale frontière LUMO se trouve presque exclusivement sur le groupement électro-attracteur de la molécule. De ce fait, lorsque la molécule va s'exciter sous irradiation, un électron sera amené au niveau de l'orbitale LUMO sur la partie électro-acceptrice et les trous seront amenés sur l'orbitale HOMO, sur la partie électro-donneuse de la molécule. Placer le catalyseur du côté électro-attracteur et la fonction d'ancrage du côté électro-donneur permet d'éloigner les électrons de la surface du semi-conducteur grâce à des transferts électroniques unidirectionnels vers le catalyseur. Cela a pour conséquence de réduire les risques de recombinaisons électroniques parasites.

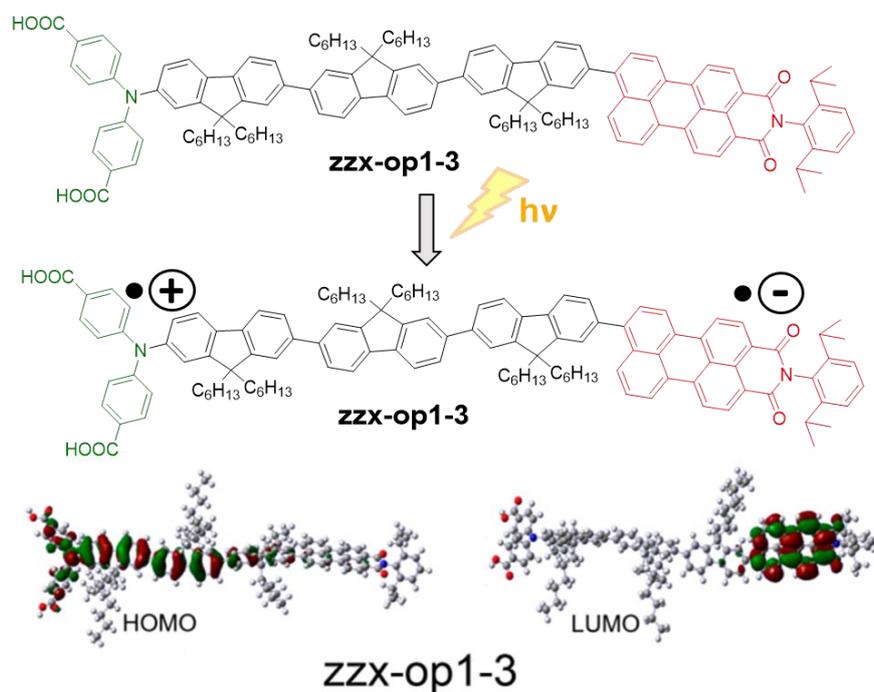


Figure 1.6 : Exemple de séparation de charge et de modélisation DFT pour molécule push-pull⁹¹.

Un des avantages des colorants organiques et de cette stratégie de structure push-pull réside dans la grande diversité de structures moléculaires synthétisables. En effet, le nombre de combinaisons entre un groupement électro-donneur, un groupement électro-attracteur et un espaceur π -conjugué est presque infini. Et cela donne une grande liberté pour contrôler de façon précise les propriétés optoélectroniques des colorants puisque les niveaux HOMO et LUMO résultants sont principalement dictés par le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique des deux synthons de départ. Ainsi, augmenter la force des groupements électro-donneur et électro-attracteur revient à diminuer l'énergie de transition HOMO-LUMO, et donc de déplacer le maximum d'absorption de la molécule vers le rouge, et vice-versa. De nombreux colorants push-pull utilisés en DSSC ont ainsi été développés et optimisés grâce à l'ingénierie moléculaire, permettant d'établir des relations structures/propriétés et structures/performances. Cependant, seulement peu de ces colorants ont été utilisés en DS-PEC.

Pour résumer, ce type de structure dit « push-pull » présente quatre atouts majeurs :

- Les niveaux énergétiques des orbitales frontières HOMO et LUMO sont régis par la nature des groupements électro-donneur et électro-attracteur. Cela permet de moduler à volonté ces positions énergétiques *via* l'utilisation d'un large panel de précurseurs différentes et ainsi, moduler la longueur d'onde d'absorption dans le visible notamment grâce à la bande ICT (Internal Charge Transfer).
- Un positionnement des orbitales frontières respectant les contraintes thermodynamiques de l'application visée.
- Permet un transfert unidirectionnel des électrons depuis le semi-conducteur jusqu'au catalyseur.

2.3. Le catalyseur

Le catalyseur de production d'hydrogène (HEC) est l'autre composant essentiel de la photocathode, en charge de la réduction des protons en dihydrogène. Une des spécificités des DS-PECs par rapport aux DSSCs est le fait de mettre en jeu des processus multi-électroniques plutôt que mono-électroniques. La réduction de protons en dihydrogène nécessite donc deux électrons, mais pour d'autres réactions importantes dans le domaine des carburants solaires, comme la réduction du CO_2 , jusqu'à huit électrons peuvent être mis en jeu (production du méthane).

Le développement de catalyseurs de production d'hydrogène s'inspire de la Nature. En effet, certains micro-organismes photosynthétiques possèdent des enzymes appelées hydrogénases pour catalyser l'interconversion H^+/H_2 . Ces enzymes, à la structure moléculaire complexe, utilisent des métaux abondants comme le fer ou le nickel comme centre catalytique. Elles contiennent un centre bi-métallique Fe-Fe ou Ni-Fe entouré de ligands CN^- ou CO, comportant des clusters soufrés assurant les transferts d'électrons au centre métallique et la présence d'acides aminés assure l'approvisionnement en protons du centre catalytique. Les hydrogénases présentent de bonnes performances pour la génération d'hydrogène avec des TOF allant jusqu'à $10\,000\ s^{-1}$. Cependant, il s'agit de très grosses molécules nécessitant des conditions optimales pour travailler.

Plutôt que de les utiliser telles quelles, les hydrogénases ont été une source d'inspiration pour les chercheurs qui ont pu développer des catalyseurs à base de métaux non-nobles et ainsi, s'affranchir du platine. En effet, le platine est le métal le plus utilisé en catalyse car présentant un faible sur-potentiel pour la réduction des protons. Le problème majeur du platine est son coût élevé, ce qui est un frein important à son utilisation à grande échelle ¹⁹. Le développement de tels catalyseurs bio-inspirés intègre un centre bi-métallique Ni-Fe ou Fe-Fe (figure 1.7) mais en changeant et en simplifiant la structure externe pour réduire la taille des molécules et être en mesure de les synthétiser en laboratoire ^{84,92,93}. Il est possible de citer en exemple un catalyseur à base de nickel très utilisé est **NiP**, développé par Dubois (structure en figure 1.7), atteignant des TOF supérieur à $100\,000\ s^{-1}$ ^{47,48,52,53,71,94,95}.

Entre le fer et le nickel se trouve un autre métal de transition, le cobalt. Celui-ci est relativement abondant sur Terre, peu cher (50 euros/kg contre 31 000 euros/kg pour le Pt) ⁹⁶ et relativement peu toxique. De plus, le cobalt se présente comme un bon candidat pour des applications photo-électrochimiques. L'équipe du Dr. N. Sutin a été une des pionnières dans l'étude des catalyseurs à base de cobalt ⁹⁷⁻⁹⁹. C'est en 1979 qu'il rapporte pour la première fois de la photo-production d'hydrogène en conditions aqueuses catalysée au cobalt ⁹⁷. Dès lors, s'ensuit une vaste déclinaison de catalyseurs de cobalt avec différentes familles de ligands, parmi lesquelles, des complexes pseudo-macrocycliques de cobalt à base de ligands glyoximes (figure 1.7) ou aza-macrocycliques (figure 1.7).

Les catalyseurs de cobalt avec ligands glyoximes, aussi appelés « cobaloximes », publiés en 1983 ¹⁰⁰ ont été largement utilisés grâce à leur synthèse relativement simple et leur sur-potentiel pour la réduction des protons peu élevé ($< 100\ mV$) ¹⁰¹⁻¹⁰⁶. Dans cette famille de catalyseur, il est possible de citer le complexe diimine dioxime de cobalt ($Co(DO)(DOH)p_nL_2$) (noté **Co**) où un proton est coordonné aux atomes d'oxygène sur le pont dioxime, agissant comme relayeur de proton ¹⁰⁷. En plus d'être efficace en photo-catalyse homogène dans des solvants organiques ($TON > 50\,000$) ¹⁰⁸, il est facile à

fonctionnaliser par le ligand axial (**Co1**) afin de l'immobiliser sur une électrode ou de le coupler à un colorant.

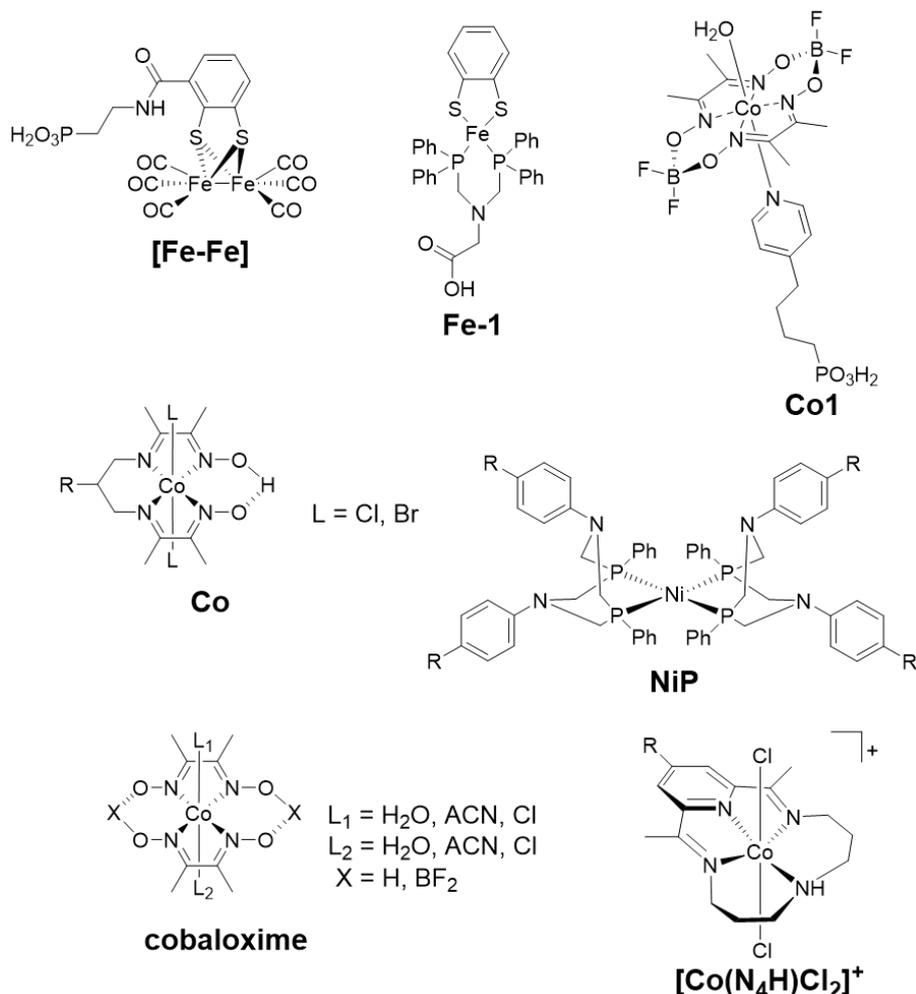


Figure 1.7 : Structures de catalyseurs à base de métaux non-nobles utilisés en DS-PECs, **[Fe-Fe]**⁸⁴, **Fe-1**¹⁰⁹, **Co1**⁸⁹, **NiP**⁴⁸, **Co**¹⁰⁷ et **[Co(N₄H)Cl₂]⁺**⁷⁰.

De ce fait, d'autres familles de ligands, plus robustes en solution aqueuse, sont développés. Il s'agit des complexes polypyridiniques ou aminopyridiniques (figure 1.7) dont un grand nombre de ces catalyseurs au cobalt ont été reportés entre 2010 et 2015^{110,111}. En particulier, le complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{H})\text{X}_2]^+$ (**Cat1**) (où N_4H = 2,12-diméthyl-3,7,11,17-tetra-azabicyclo(11,3,1)-heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaène, X = Cl, Br) basé sur un ligand tetraaza-macrocyclique a démontré des performances 70 fois supérieures à **Co** pour la production d'hydrogène en conditions organiques homogène, atteignant un TON > 1 000^{112,113}. Cependant, seuls quelques exemples provenant du groupe SolHyCat intègre ce catalyseur dans une dyade moléculaire utilisée pour la production d'hydrogène⁸³.

Des études ont été menées afin d'élucider le mécanisme du cycle catalytique de réduction des protons par les complexes de cobalt. Cependant, il semblerait que ce mécanisme dépende des complexes et des conditions dans lesquelles les expériences sont menées. Des études sur le mécanisme du cycle catalytique ont été réalisées pour tous les catalyseurs utilisés dans ce projet de thèse **Co**¹¹⁴, **Cat1**¹¹⁵ et **Co(bapbpy)Cl₂**¹¹⁶.

2.4. L'électrolyte

Contrairement aux DSSCs où le colorant est régénéré *via* un médiateur redox (à base d'iode, de cobalt ou de fer) dissous dans un électrolyte organique, les DS-PECs nécessitent la présence de protons (H⁺) au voisinage du catalyseur afin de consommer les électrons pour la production d'hydrogène. Pour cela, l'électrolyte utilisé est généralement une solution aqueuse tamponnée adaptée à l'activité du catalyseur. Les différents exemples de la littérature utilisent des solutions tampons phosphate, acétate ou encore d'acide 2-(*N*-morpholino)éthanesulfonique (MES) dont les pH varient entre 1 et 7.

La nature aqueuse acide de l'électrolyte, bien que nécessaire à la production d'hydrogène, entraîne des problèmes de stabilité du système colorant-catalyseur sur l'oxyde métallique. En effet, la stabilité des fonctions d'ancrage peut être altérée, et donc mener à la désorption du colorant et/ou du catalyseur. Plusieurs stratégies existent pour éviter ces désagréments et protéger les fonctions d'ancrage d'une éventuelle hydrolyse. Il est possible d'ajouter de longues chaînes alkyles sur la structure du colorant dans le but de créer une barrière monocouche hydrophobe au voisinage de la surface de l'électrode. La seconde méthode est de déposer une couche supplémentaire d'oxyde passivant après la sensibilisation du colorant sur l'électrode pour enrober les fonctions d'accroche et les rendre inaccessibles pour l'électrolyte. La technique la plus connue est le dépôt d'alumine Al₂O₃ par déposition de couche atomique (ALD)⁴². Par ailleurs, bien que moins étudié dans la littérature, le colorant et le catalyseur peuvent également subir des dégradations structurales dans ces conditions aqueuses acides réductrices, telles que des hydrolyses par exemple. Enfin, le pH fait également varier l'énergie de la bande de valence de l'oxyde métallique selon l'équation 1.1¹¹⁷. Cela peut avoir un impact sur la cinétique d'injection des électrons de l'oxyde dans le colorant.

$$E_{VB \text{ NiO}} \text{ (V vs NHE)} = 0,79 - 0,06 \times \text{pH} \quad \text{Equation 1.1}$$

2.5. Mesures de l'activité photo-électrochimique de production d'hydrogène

Avant de présenter plus en détails l'état de l'art sur les photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène, il est nécessaire de définir les grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer leurs performances :

La densité de photo-courant (j) : Il s'agit du courant électrique généré par le dispositif sous irradiation. Elle est exprimée en microampère par unité de surface géométrique ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

La densité de charge (Q) : Elle exprime la quantité d'électrons générée à travers le système au cours du test d'activité. Elle est exprimée en nombre de charge par unité de surface géométrique ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$).

La quantité d'hydrogène produit : il s'agit donc de la quantité d'hydrogène produit lors des tests d'activité photo-électrochimique généralement ramenée à la surface active de la photocathode. Cette quantité d'hydrogène est mesurée par prélèvement et analyse en chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête (= headspace). A cette mesure est parfois ajoutée la quantité d'hydrogène dissous dans l'électrolyte grâce à une sonde à hydrogène de type Clark.

L'efficacité (ou rendement) faradique (F.E.) : Elle exprime l'efficacité de la conversion des charges passant dans le système en molécules de dihydrogène. Celle-ci se calcule par la formule ci-dessous (équation 1.2), où F est la constante de Faraday ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), et où $n(e^-) = 2$ pour la réduction de protons en dihydrogène.

$$\text{F.E.} = \frac{n(\text{H}_2) \times F \times n(e^-)}{Q} \times 100 \quad \text{Equation 1.2}$$

Le turn-over number (TON) : Il exprime le nombre de cycles catalytiques effectués par une molécule de catalyseur pendant le test d'activité. Le TON est calculé en divisant la quantité de dihydrogène produite par la concentration de surface en catalyseur. Bien que ce nombre ne soit pas toujours déterminé dans la littérature, il permet une comparaison pertinente des différents systèmes utilisés.

3. État de l'art sur les photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène

3.1. Les différentes approches d'assemblage

Dans les DS-PECs, quatre composants sont généralement identifiés : Le semi-conducteur, le colorant, le catalyseur et l'électrolyte. La nature et le rôle de chacun de ces composants ont été explicités dans le sous-chapitre précédent. Cependant, il reste une notion importante à définir qui est l'approche utilisée pour l'assemblage de la DS-PEC. Dans tous les cas, le colorant est immobilisé à la surface du semi-conducteur. Les différences d'assemblages viennent de la façon d'introduire le catalyseur dans le système (figure 1.8). Il peut être simplement dissous dans l'électrolyte, co-greffé avec le colorant, assemblé couche par couche ou enfin, assemblé sous forme de dyade moléculaire. Chaque approche présente des avantages et des inconvénients explicités dans ce sous-chapitre.

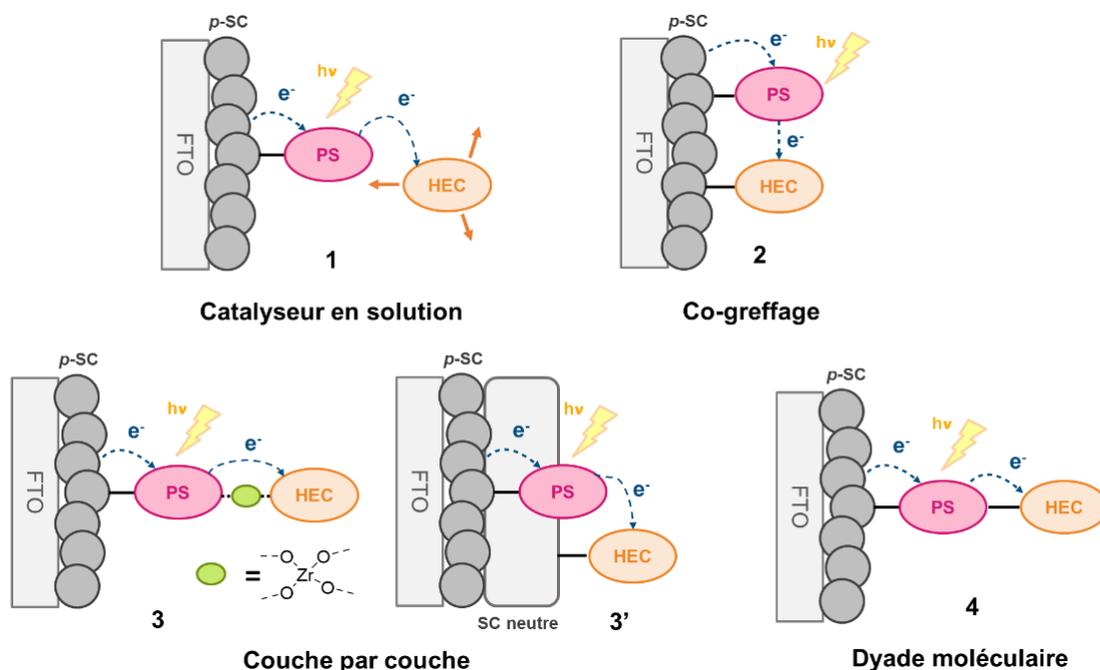


Figure 1.8 : Les différentes approches pour la construction d'une photocathode à colorant.

3.1.1. Catalyseur en solution

La première approche (1 dans la figure 1.8) est la première à avoir été publiée, par L. Sun *et al.* en 2012, où un catalyseur **cobaloxime** et le colorant **P1** furent utilisés⁷⁹. Il s'agit de la méthode qui se rapproche le plus des p-DSSCs. En effet, seul le colorant est immobilisé sur l'électrode alors que le catalyseur est dissous dans l'électrolyte. Dans ce cas, un phénomène de diffusion est à prendre en

compte. Le catalyseur va venir à la surface de l'électrode régénérer le colorant réduit par réduction de son centre métallique pour ainsi débiter le cycle catalytique de la réduction des protons en dihydrogène. D'autres colorants de type push-pull ont été testés avec ce catalyseur **cobaloxime**, notamment **BH4**, démontrant une très grande stabilité dans le temps en conditions *operando* (> 16h d'irradiation). Cela est supposé dû grâce aux longues chaînes alkyles présentes dans la structure du colorant, réduisant considérablement la désorption du système⁸⁰. Des expériences menées avec le colorant **T1** ont, elles, présenté de modestes performances⁸¹. Cependant, cette méthode a ses limites :

- Une grande quantité de catalyseur est utilisée par rapport à la quantité de colorant greffée sur l'électrode.
- La capacité de diffusion du catalyseur vers l'électrode peut limiter les transferts électroniques avec le colorant si la durée de vie de la forme réduite de ce dernier est trop courte.
- Le catalyseur peut s'éloigner de la surface de l'électrode avant la deuxième réduction de son centre catalytique, ce qui ralentit encore les cinétiques de production d'hydrogène.

Néanmoins, cette méthode est la plus facile à mettre en œuvre, le catalyseur ne nécessitant pas de fonctionnalisation spécifique car n'ayant pas besoin d'être immobilisé sur l'électrode ou assemblé avec le colorant. Cette méthode permet un criblage rapide de différents catalyseurs pour un même colorant ou, à l'inverse, un criblage de colorants pour un même catalyseur. En 2015, M.-N. Collomb *et al.* ont, par exemple, décrit un criblage de différents catalyseurs (**Cobaloxime**, **Cat1**, à base de Rh) en solution couplés à une électrode de NiO sensibilisée par le colorant **Ru(bpy)₃²⁺**⁷⁰. En 2017, M. Wasielewski *et al.* comparaient les performances des catalyseurs **cobaloxime** et **NiP** avec une électrode sensibilisée au **PMI**⁹⁵. Bien que le système avec la **cobaloxime** génère presque deux fois plus de photo-courant, le système avec **NiP** produit bien plus d'hydrogène (437 nmol.cm⁻² contre 124 nmol.cm⁻²) avec un meilleur rendement faradaique (98 % contre 60 %).

Cette méthode d'assemblage sera utilisée dans cette thèse pour la comparaison d'activité photo-électrochimique des différents colorants synthétisés avec un même catalyseur, le **Co(bapbpy)**, dont la structure est présentée sur la page flottante.

3.1.2. Co-greffage

La seconde approche, dite de co-greffage (2 dans la figure 1.8), consiste à immobiliser le colorant et le catalyseur sur l'électrode dans un même temps. De ce fait, le colorant et le catalyseur doivent posséder des fonctions d'ancrage pour leur immobilisation sur l'électrode. Cette approche

reste peu exigeante en termes de synthèse organique et permet d'accéder rapidement à une électrode opérationnelle par trempage de cette dernière dans un bain de colorant et de catalyseur. Cependant, il existe plusieurs limitations à cette approche. Premièrement, la proximité du catalyseur avec le semi-conducteur peut induire des recombinaisons électroniques plus importantes entre ces derniers. Deuxièmement, le ratio colorant/catalyseur dans le bain de teinture est généralement différent de celui obtenu sur l'électrode. En effet, les différences de réactivité des fonctions d'ancrage, de solubilité et de taille des composés peuvent induire des cinétiques de greffage différentes. De plus, il est difficile de caractériser les films après sensibilisation, de ce fait, la répartition des molécules de colorant et de catalyseur n'est pas contrôlée. Ainsi, la répartition des composés pourrait être tout à fait homogène sur toute l'électrode, comme il pourrait se former des îlots de colorant ou de catalyseur en fonction de leur affinité. La répartition hasardeuse des composés peut fortement influencer les transferts électroniques à la surface de l'électrode et ainsi la compréhension de ces systèmes. Malgré tout, cette approche est très utilisée dans la littérature notamment avec les catalyseurs **NiP** avec les colorants **DPP-P** et **PMI-P**^{47,48} et **cobaloximes** avec les colorants push-pull **RBG-174**, **P1**, **QAP-C8** ou encore le colorant **RuP**^{63,86,90}. Dans ces exemples, la quantité d'hydrogène produite est légèrement plus faible que pour les approches utilisant un catalyseur en solution, mais les TON sont bien plus importants du fait de la relative faible quantité de catalyseur utilisée.

3.1.3. Assemblage couche par couche

La troisième approche, dite couche par couche (3 et 3' figure 1.8) peut être réalisée de deux façons mais se réalise à chaque fois en trois étapes. La première consiste à immobiliser le colorant sur l'électrode. La seconde consiste à déposer un liant, généralement du zirconium tetravalent (Zr(IV)) (3 dans la figure 1.8) ou une seconde couche d'oxyde métallique, souvent neutre, par-dessus le colorant (3' dans la figure 1.8). Enfin, le catalyseur est immobilisé sur cette seconde couche, soit par complexation avec le zirconium, soit par ancrage sur la seconde couche d'oxyde métallique. Cette approche est plus exigeante en termes de manipulations, cependant, les recombinaisons électroniques sont fortement réduites par l'éloignement du catalyseur de la surface de l'électrode. Par ailleurs, le contrôle de la quantité de molécules greffées est meilleur que lors du co-greffage. T.J. Meyer est l'un des pionniers dans la fabrication de photoanodes et de photocathodes *via* la complexation avec le zirconium. On retrouve les systèmes **RuP₂-Zr-NiP** et **dianiline-RuP₂-Zr-NiP** (figure 1.9) exhibant une bonne production d'hydrogène^{52,53}.

D'autres exemples avec les colorants **Ru-Zr-PDI** et **ZnP-Ru** (Figure 1.9) recouverts par une couche de **NiMo_{0,05}S_x** servant de catalyseur présentent de bonnes densités de courant^{118,119}.

Enfin, l'utilisation d'une couche d'oxyde passivant tel que sont décrits dans la littérature, notamment **BTD|NiP**¹²⁰, **PB6-ZnO-Pt**⁸⁵ et **PMI-6T-TPA – Pt**⁷⁶ démontre une très bonne stabilité et d'excellentes performances.

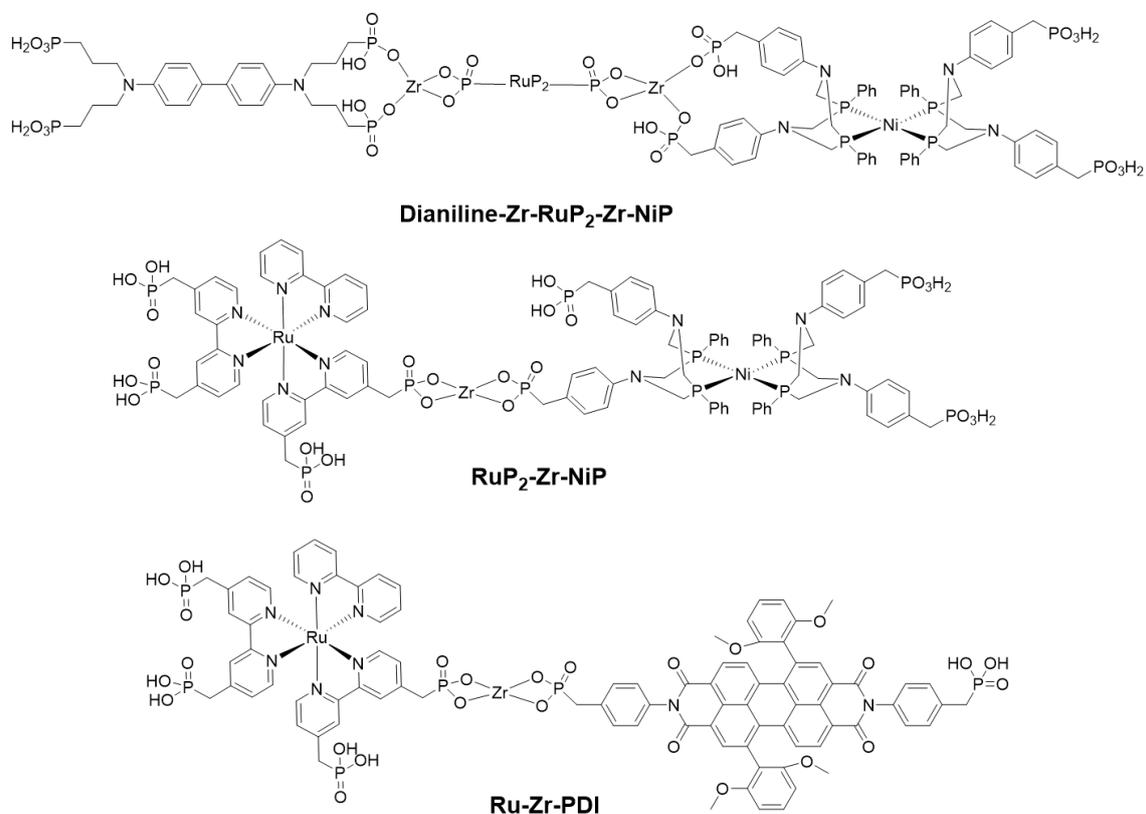


Figure 1.9 : Exemples de structures moléculaires couche-par-couche utilisées en DS-PECs, **Dianiline-Zr-RuP₂-Zr-NiP**⁵³, **RuP₂-Zr-NiP**⁵² et **Ru-Zr-PDI**¹¹⁹.

3.1.4. Dyade moléculaire

Enfin, la quatrième approche est celle de la dyade moléculaire (4 figure 1.8). Il s'agit de coupler le catalyseur au colorant par liaison covalente ou supramoléculaire afin d'obtenir une seule et même molécule pour ensuite greffer le tout sur l'électrode (Figure 1.10). Cette dernière technique est la plus exigeante en termes de synthèse organique car elle implique de lier de manière covalente les deux parties du système. Cependant, cette construction permet d'avoir un contrôle maximum du système final. Le ratio colorant/catalyseur est parfaitement connu, et la quantité de molécules greffées est facilement accessible. Grâce à la structure spécifique de la dyade, des transferts d'électrons unidirectionnels sont mis en œuvre du colorant vers le catalyseur éloigné de la surface, ce qui limite les recombinaisons électroniques avec le semi-conducteur.

En 2016, le groupe SolHyCat a reporté une première photocathode fonctionnelle à base d'une dyade moléculaire nommée **T1-Co**⁸⁷, sans métaux nobles et intégrant un colorant organique push-pull et le catalyseur de cobalt **Co**. Cependant, les performances exhibées par cette photocathode restent modestes. Des optimisations de ce système ont été apportées avec les dyades **T2-Co**⁸⁸ et **T2R-Co**⁸³, pour lesquelles le colorant a été modifié, intégrant des espaceurs π -conjugués plus importants. Cependant, les performances obtenues n'ont pas été drastiquement améliorées, les densités de courant obtenues oscillent autour d'une dizaine de $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour des rendements faradiques oscillant autour de 10 % et des TONs inférieurs à 2. La dyade moléculaire **T1-Co** est la base de réflexion du projet de cette thèse. La structure simple du colorant **T1** ouvre la porte à des pistes d'optimisation. Comme nous le verrons plus tard, l'apport de l'expertise pour la conception et la synthèse de colorant organique de l'équipe STEP est une raison de la collaboration des deux équipes sur ce projet.

En parallèle de mon projet de thèse, l'équipe SolHyCat a reporté d'autres dyades moléculaires pour la production d'hydrogène. **Ru-Co**⁶⁴ intègre le catalyseur **Co** mais est basée sur un colorant au ruthénium. Ce changement a permis d'améliorer le TON pour atteindre 10 avec une irradiation AM 1.5 sous 1 sun.

L'amélioration majeure des performances des photocathodes est venue avec le remplacement du catalyseur **Co** par le catalyseur **Cat1** dans les dyades **T1-Cat1** et **T2R-Cat1**⁸³. D'après ces études, le catalyseur **Cat1** présente de meilleures performances par rapport à **Co** exhibant des efficacités faradiques et des TON environ 10 fois supérieurs et une production d'hydrogène jusqu'à 30 fois plus importante (lignes 3 à 6 du tableau 1.4). En plus d'une meilleure activité catalytique de **Cat1**, il semblerait que ce dernier soit plus stable dans les conditions *operando*. En effet, les systèmes **T1-Co** et **T2R-Co** ne semblent pas produire d'hydrogène après 4h de test alors que les systèmes **T1-Cat1** et **T2R-Cat1** démontrent une activité entre 4h et 22h de test.

D'autres équipes ont reporté des dyades moléculaires avec le catalyseur **Co**, notamment **PB-2**⁸² et **ZnP-Co**⁷², démontrant des performances semblables aux systèmes intégrant ce catalyseur. La dyade **O22-cobaloxime**¹²¹ fait partie des premières dyades moléculaire reportée et présente de bonnes performances, notamment une efficacité faradique de 45 %. Enfin, les dyades moléculaires avec chromophore de ruthénium et catalyseur au platine ou au palladium⁶⁶ (**RuPt** et **RuPd** en figure 1.4) possèdent les meilleures performances, cela prouve qu'il y a encore du chemin à parcourir pour le tout organique.

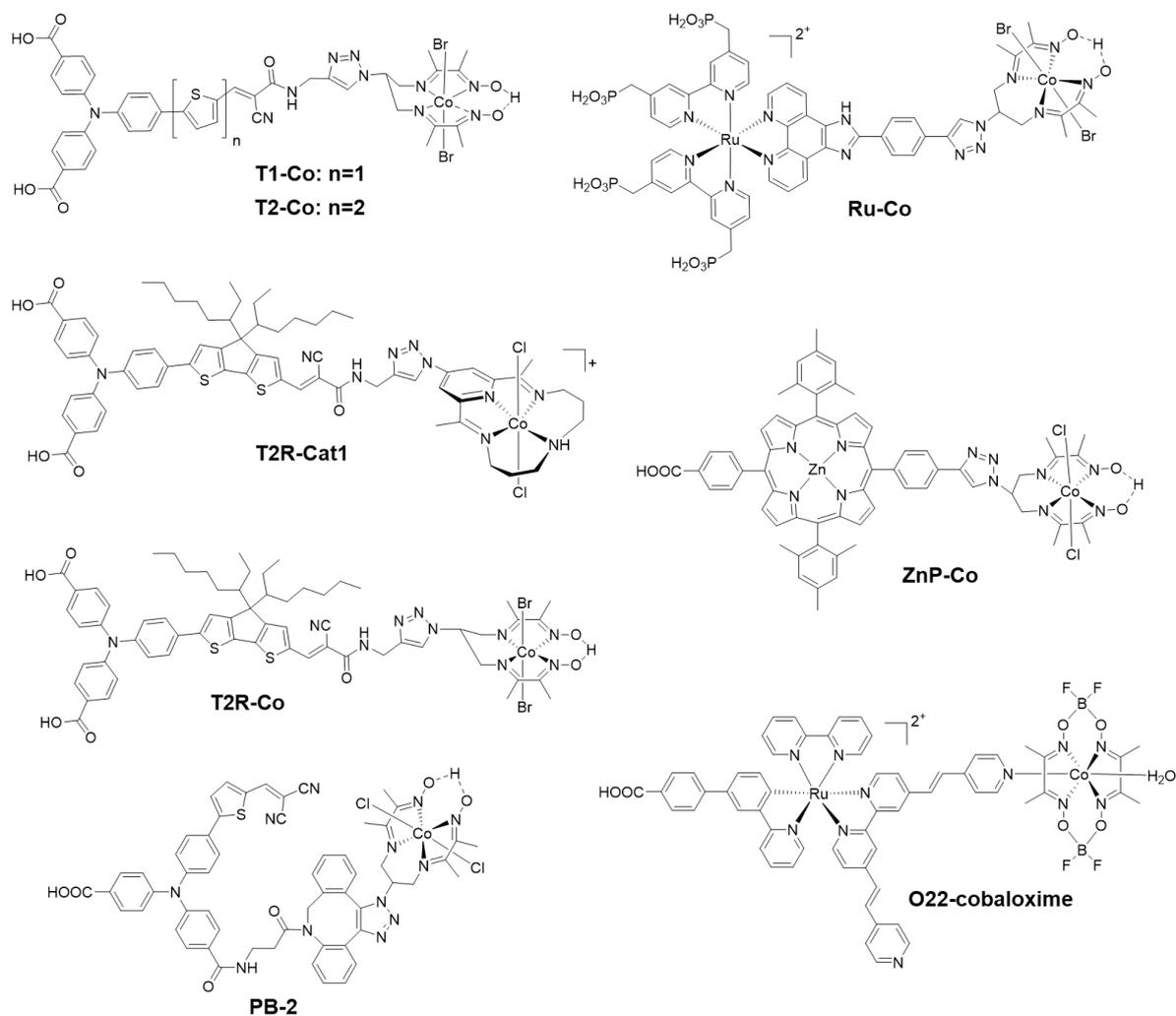


Figure 1.10 : Exemples de dyades moléculaires utilisées en DS-PEC, **T1-Co**⁸⁷, **T2-Co**⁸⁸, **Ru-Co**⁶⁴, **ZnP-Co**⁷², **T2R-Co** et **T2R-Cat1**⁸³, **PB-2**⁸² et **O22-cobaloxime**¹²¹.

L'ensemble des photocathodes à colorant reportées dans la littérature pour la production d'hydrogène ainsi que leurs performances sont rassemblées dans les tableaux 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4 suivants.

Tableau 1.1 : Figures de mérite de photocathodes à colorant de la littérature avec catalyseur en solution.

Colorant	Catalyseur	Electrolyte (pH)	p-SC	Potentiel appliqué	Densité de courant	Temps	H ₂ (nmol.cm ⁻²)	F.E. (%)	TON	Référence
P1	Cobaloxime	Phosphate buffer (7,0)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl (+ 0,21 vs RHE)	-10 μA.cm ⁻²	320 s	322	N.I.	2	L. Sun 2012 ⁷⁹
BH4	Cobaloxime	1 M HCl (0,0)	NiO	0 vs NHE	-183 ± 36 μA.cm ⁻²	16.6 h	N.I.	49 ± 11	N.I.	Y. Wu 2016 ⁸⁰
T1	Cobaloxime	Acetate buffer (4,5)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl (+0,05 VS RHE)	-6 μA.cm ⁻²	6 h	12	3	<1	M. Chavarot-Kerlidou 2019 ⁸¹
Ru(bpy) ₃	Cobaloxime	0,1 M [Bu ₄ N]ClO ₄ dans ACN	NiO	-0,45 vs Ag/AgNO ₃ -0,15 vs SCE	-1,3 μA.cm ⁻²	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	M.-N. Collomb 2015 ⁷⁰
	Cat1				-1,2 μA.cm ⁻²	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	
	[Rh(dmbpy) ₂ Cl ₂] ⁺				-32 μA.cm ⁻²	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	
	[Rh(dtBubpy) ₂ Cl ₂] ⁺				-80 μA.cm ⁻²	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	
PMI	Cobaloxime	0,1 M H ₂ SO ₄ et 0,1 M Na ₂ SO ₄ dans H ₂ O:ACN (1:1) (pH 1,0)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl	-225 μA.cm ⁻²	2 h	326	60 ± 10	< 1	M. Wasielewski 2017 ⁹⁵
	NiP				-140 μA.cm ⁻²	2 h	1150	98 ± 4	1,5	

Tableau 1.2 : Figures de mérite de photocathodes à colorant de la littérature en co-greffage.

Colorant	Catalyseur	Electrolyte (pH)	p-SC	Potentiel appliqué	Densité de courant	Temps	H ₂ (nmol.cm ⁻²)	F.E. (%)	TON	Référence
P1	Cobaloxime	Phosphate buffer (7,0)	NiO	-0,2 vs Ag/AgCl (+ 0,41 vs RHE)	-35 μA.cm ⁻²	1,5 h	290	68	N.I.	L. Sun 2015 ⁸⁹
RBG-174	Cobaloxime	0,1 M MES buffer (5,5)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl (+ 0,14 vs RHE)	-8 μA.cm ⁻²	2 h	N.I.	9,3 ± 1,5	N.I.	V. Artero 2018 ⁹⁰
RBG-174	Cobaloxime	Phosphate buffer (7,0)	CuGaO ₂	+ 0,41 vs RHE	-45 μA.cm ⁻²	2 h	555	74	82	M. Chavarot-Kerlidou 2019 ⁸¹
			NiO	+ 0,14 vs RHE	-12 μA.cm ⁻²	2 h	300	80 ± 8	14 (à 1h)	
		0,1 M MES buffer (5,5)	NiO	+ 0,14 vs RHE	-12 μA.cm ⁻²	2 h	555	70	N.I.	
Ru(bpy) ₃	cobaloxime	Phosphate buffer (7,0)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl (+ 0,2 vs RHE)	-13 μA.cm ⁻²	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	L. Sun 2014 ⁶³
C343	[Fe-Fe]	Acetate buffer (4,5)	NiO	-0,3 vs Ag/AgCl (+ 0,17 vs RHE)	-10 μA.cm ⁻²	20 min	12,4	50	≤ 3	L. Hammarström 2016 ⁸⁴
DPP-P	NiP	Na ₂ SO ₄ buffer (3,0)	NiO	0,0 vs RHE	-5,8 μA.cm ⁻²	2 h	35 ± 2 nmol	31 ± 8	N.I.	E. Reisner 2018 ⁴⁸
			CuCrO ₂		-15,1 μA.cm ⁻²	2 h	94 ± 10 nmol 376 ± 40	34 ± 8	126 ± 13	
DPP-P	NiP	Na ₂ SO ₄ buffer (3,0)	Opale inverse-CuCrO ₂	0,0 vs RHE	-18 μA.cm ⁻²	2 h	160 ± 24	40 ± 14	36 ± 5	E. Reisner 2019 ⁴⁷
PMI-P					-25 μA.cm ⁻²	2 h	215 ± 10	41 ± 8	48 ± 2	
QAP-C8	Co2	Phosphate buffer (7,0)	NiO	-0.1 V vs NHE	-5 μA.cm ⁻²	1h	743 nmol In tandem cell	97	N.D.	J. Hua 2021 ⁸⁶

Tableau 1.3 : Figures de mérite de photocathodes à colorant de la littérature en layer-by-layer.

Colorant-catalyseur	Electrolyte (pH)	p-SC	Potentiel appliqué	Densité de courant	Temps	H ₂ (nmol.cm ⁻²)	F.E. (%)	TON	Référence
RuP ₃ -Zr-NiP	Na ₂ SO ₄ buffer (3,0)	NiO	+ 0,3 vs RHE	-7 μA.cm ⁻²	2 h	6 ± 1	9 ± 2	~1	Reisner 2016 ⁷¹
Dianiline-Zr-RuP ₂ -Zr-NiP	0,1 M MES buffer (5,1)	Opale inverse-ITO	- 0,25 vs NHE	-56 μA.cm ⁻²	4 h	> 1 000	53 ± 5	> 15	T. J. Meyer 2016 ⁵³
RuP ₂ -Zr-NiP	5,0	NiO dopé/Opale inverse-ITO	- 0,25 vs NHE	-40 μA.cm ⁻²	2 h	700 ± 80	86 ± 3	20	T. J. Meyer 2017 ⁵²
ZnP-Ru NiMo _{0,05} S _x	Acetate buffer (4,5)	NiO	+ 0,12 vs RHE	-95 μA.cm ⁻² à 120 sec	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	T.J. Meyer 2018 ¹¹⁸
Ru-Zr-PDI NiMo _{0,05} S _x	Acetate buffer (4,5)	NiO	0,0 vs RHE	-100 μA.cm ⁻²	2 h	N.I.	79	N.I.	T.J. Meyer 2018 ¹¹⁹
BTD (1 ou 2) / NiP	Acetate buffer (4,5)	NiO/TiO ₂	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	J. R. Reynolds 2021 ¹²⁰
PB6-ZnO-Pt	Acetate buffer (5,0)	NiO	0,05 vs RHE	100 -> 80 μA.cm ⁻²	9 h 17 h stab 70%	8 400 nmol	100		H. Tian 2019 ⁸⁵
PMI-6T-TPA – Pt	0,1 M H ₂ SO ₄ (1,0)	NiO	0,059 vs RHE	30 μA.cm ⁻²	12 h	9,1 nmol.cm ⁻² .min ⁻¹ .sun ⁻¹	100		L. Spiccia 2016 ⁷⁶

Colorant-catalyseur	Electrolyte (pH)	p-SC	Potentiel appliqué	Densité de courant	Temps	H ₂ (nmol.cm ⁻²)	F.E. (%)	TON	Référence
T1-Co	0,1 M MES buffer (5,5)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl (+ 0,14 vs RHE)	-15 μA.cm ⁻²	2 h	37 ± 6 26 ± 10	9 ± 1	< 1	V. Artero 2016 ⁸⁷
T2-Co	0,1 M MES buffer (5,5)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl (+ 0,14 vs RHE)	-11 μA.cm ⁻²	2 h	16 ± 5	13 ± 1	N.I.	V. Artero 2018 ⁸⁸
T1-Co	0,1 M MES buffer (5,5)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl (+ 0,14 vs RHE)	-3,7 μA.cm ⁻²	4h	11 ± 1	9 ± 1	0,7 ± 0,1	M. Chavarot-Kerlidou 2021 ⁸³
					22h	13 ± 4	3 ± 0	0,9 ± 0,3	
T2R-Co					4h	10 ± 2	11 ± 2	1,5 ± 0	
					22h	10 ± 3	3 ± 2	1,5 ± 0,2	
T1-Cat1					4h	96 ± 14	65 ± 17	13 ± 1	
					22h	162 ± 20	31 ± 4	23 ± 1	
T2R-Cat1				-6,3 μA.cm ⁻²	4h	187 ± 25	66 ± 7	21 ± 6	
					22h	365 ± 122	39 ± 8	39 ± 8	
PB-2	Acetate buffer (4,8)	NiO	-0,0 vs Ag/AgCl (+ 0,48 vs RHE)	-10 μA.cm ⁻²	20 min	2,5	N.I.	0,05	H. Tian 2017 ⁸²
O22-cobaloxime	Phosphate buffer (7,0)	NiO	+ 0,2 vs RHE	-15 μA.cm ⁻²	2,5 h	290	45	N.I.	Y. Wu 2013 ¹²¹
RuPt	Na ₂ SO ₄ buffer (3,0)	NiO	-0,2 vs Ag/AgCl (+0,18 vs RHE)	-33 ± 7 μA.cm ⁻²	1 h	250	59	47	E. A. Gibson 2019 ⁶⁶
RuPd				-36 ± 2 μA.cm ⁻²	1 h	410	89	46	
Ru-acetylide-cobaloxime	Acetate buffer (4,5)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl (+0,07 vs RHE)	-3,2 μA.cm ⁻²	4,5 h	33	27	2,5	C. Olivier 2019 ¹²²
Ru-Co	0,1 M MES buffer (5,5)	NiO	+ 0,14 vs RHE Irr : 400 – 800 nm	~10 μA.cm ⁻²	2 h	28 ± 2	24 ± 5	5 ± 1	M. Chavarot-Kerlidou 2021 ⁶⁴
			+ 0,14 vs RHE Irr : AM 1.5	~10 μA.cm ⁻²	2 h	60 ± 9	26 ± 7 72 à 30 min	13 ± 2	
ZnP-Co	0,1 M MES buffer (5,5)	NiO	-0,4 vs Ag/AgCl (+ 0,14 vs RHE)	2-3 μA.cm ⁻²	2h	7 ± 1	8 ± 1	1	A. Coutsolelos 2021 ⁷²

Tableau 1.4 : Figures de mérite de photocathodes à colorant de la littérature avec des dyades moléculaires.

3.2. Limitations actuelles des photocathodes à colorant pour la production d'hydrogène en DS-PEC

Ce premier tour d'horizon de l'état de l'art sur les DS-PECs pour la production d'hydrogène soulève différents points clés sur lesquels il faut travailler pour leur amélioration. Tout d'abord, les valeurs données dans les tableaux précédents ne peuvent être directement comparées les unes aux autres car de nombreux paramètres varient entre chaque étude. L'un des problèmes majeurs dans ce domaine est que chaque laboratoire a sa propre façon de faire et ses propres protocoles. Il est ainsi difficile de comparer rationnellement les différents exemples. Néanmoins, toutes les études semblent s'accorder sur le fait que le semi-conducteur de type p est un point crucial pour l'amélioration des performances des photocathodes. L'oxyde de nickel, bien qu'étant le plus utilisé, possède de nombreux défauts et limite considérablement les performances des photocathodes. Il semblerait que des recherches sur l'amélioration du semi-conducteur de type p soient obligatoires pour améliorer drastiquement les performances des photocathodes.

Dans la plupart des exemples reportés dans la littérature, la stabilité des systèmes utilisés est altérée dans les minutes ou les heures qui suivent le début des expériences. L'électrolyte aqueux acide est certainement responsable de l'hydrolyse des fonctions d'ancrage des molécules actives, et donc de leur désorption de la surface de l'électrode ^{48,90,123}. Pour contrer ce phénomène, plusieurs pistes ont été étudiées, notamment l'étude du comportement de différentes fonctions d'ancrage comme les silatranes ^{42,75}, les hydroxamates ¹²⁴, et bien d'autres ¹²⁵. Cependant, le changement de la nature des fonctions d'ancrage entraîne d'autres modifications comme la quantité de molécules greffées à la surface du matériau, ou la cinétique de transfert des électrons, et cela rend difficile de conclure sur les bénéfices d'un changement de fonctions d'ancrage. Une seconde façon de protéger les fonctions d'accroche et de créer une couche protectrice à la surface du semi-conducteur. Soit en ajoutant une couche d'oxyde métallique neutre après avoir immobilisé le colorant sur l'électrode pour « enterrer » les fonctions d'ancrage notamment avec de l'alumine (Al_2O_3) ⁷⁵. Soit, en ajoutant des chaînes lipophiles sur la structure du colorant dans l'optique de créer une barrière hydrophobe à la surface du semi-conducteur et ainsi, empêcher les molécules d'eau d'approcher des fonctions d'ancrage hydrolysables. Wu *et al.* ont rapporté cette technique *via* le colorant **PMI-6T-TPA** possédant six chaînes alkyles. Grâce à ces chaînes alkyles, le système est resté actif pendant plus de 16h ⁸⁰. Les fonctions d'ancrage ne sont pas les seules cibles de dégradation. Il est également possible de dégrader les autres structures moléculaires utilisées (colorant et/ou catalyseur). Les fonctions imines du catalyseur **Co(DO)(DOH)*n*Br₂ (Co)** ont été reportées comme étant sensibles à l'hydrolyse en amines ⁶⁴. Cela mène à la dégradation du ligand et à la perte du centre métallique du catalyseur dans l'électrolyte.

L'utilisation de nouvelles structures de ligands et de colorants, stables en conditions aqueuses acides est une clé majeure dans l'amélioration des performances des DS-PECs.

Le deuxième point faible des DS-PECs est le problème de cinétique des transferts électroniques. En effet, même si la thermodynamique du système est respectée, cela n'est pas synonyme de transferts électroniques efficaces. Il existe des études sur la cinétique de ces transferts électroniques induits par la lumière importantes pour la compréhension et pour l'amélioration des photocathodes à colorant^{81,83,126}. Cependant, la vitesse de ces transferts électroniques dépend fortement des systèmes étudiés ainsi que de la construction de la photocathode. Néanmoins, des exemples prometteurs comportant des systèmes push-pull ont déjà été reportés notamment par l'équipe SolHyCat^{83,87,88,90}, mais dont le potentiel n'est encore pas pleinement utilisé. C'est à ce niveau qu'intervient l'ingénierie moléculaire développée dans le domaine des DSSCs. L'expertise acquise par l'équipe STEP dans ce domaine, avec, notamment, la conception et la synthèse de colorants organiques push-pull va pouvoir nous aider à tirer le maximum du potentiel de ce type de structures pour des applications DS-PECs.

Dans cette thèse, nous chercherons, par le biais de l'ingénierie moléculaire, à synthétiser de nouvelles structures moléculaires pour forcer un déplacement unidirectionnel des électrons du NiO au catalyseur en limitant au maximum les recombinaisons.

4. Conclusion et objectifs du projet de thèse

Ce premier chapitre introduit les différentes notions abordées dans les photocathodes à colorant ainsi qu'un premier tour d'horizon de l'état de l'art concernant les photocathodes pour la production d'hydrogène. La preuve de concept de ces dernières a été amenée en 2012, ce qui en fait un domaine relativement récent. Depuis, quelques dizaines d'autres exemples ont été reportés, démontrant des performances diverses et variées, mais il reste encore beaucoup de zones d'ombre dans leur fonctionnement qu'il reste à élucider. Par ailleurs, ce sujet regroupe de nombreuses expertises différentes, de la synthèse de colorants, de la catalyse, des matériaux etc. Ainsi, de nombreux paramètres rentrent en compte dans la construction d'une photocathode, et chaque groupe de recherche possède sa propre façon de faire. Il est vrai que les études menées dans un même groupe de recherche soient comparatives, que ce soit pour des catalyseurs⁷⁰, des colorants, des matériaux semi-conducteurs^{47,48} ou pour la construction de dyades moléculaires entières⁸³. Néanmoins, il est difficile de comparer un à un tous les exemples de la littérature. Malgré cela, plusieurs points clés pour l'amélioration des performances des photocathodes ressortent de la littérature : 1) le semi-conducteur de type p est intrinsèquement moins bon que le type n, cela est observable en DSSC comme en DS-

PEC, 2) la stabilité des systèmes photo-sensibles et catalytiques dans les conditions *operando* est primordiale, et 3) la cinétique des transferts électroniques dans le dispositif est également un point important.

Le but de cette thèse est de chercher à améliorer les performances des photocathodes en répondant à ces problématiques. Pour cela, les objectifs suivants ont été fixés :

- Synthèse et caractérisation de colorants organiques sans métaux nobles, possédant des propriétés optoélectroniques améliorées
- Intégration de ces colorants avec différents catalyseurs de production d'hydrogène dans des dyades moléculaires opérationnelles
- Construction de photocathodes à colorant opérationnelles pour la production d'hydrogène et évaluation de leurs performances
- Détermination des relations structure/propriétés et structure/activité grâce aux différents systèmes étudiés et à leurs performances respectives

Pour répondre à ces objectifs, le chapitre 2 traitera de la conception, de la synthèse et de la caractérisation des propriétés optoélectroniques de cinq nouveaux colorants organiques de type push-pull utilisables en DS-PEC. Toute la réflexion concernant la structure moléculaire du colorant s'appuiera sur de l'ingénierie moléculaire déjà développée dans l'équipe STEP pour le domaine des DSSCs, avec, notamment, l'introduction d'un groupement électro-attracteur largement utilisé en DSSC et seulement récemment utilisé en DS-PEC, le benzothiadiazole.

Ensuite, le chapitre 3 commencera par présenter le protocole de fabrication des électrodes de NiO qui seront utilisés pour les différents tests d'activité. Les propriétés morphologiques et électroniques de ces électrodes seront également déterminées. Puis, les colorants seront testés, dans un premier temps en p-DSSC afin d'obtenir une première idée sur leur comportement photovoltaïque. Enfin, les tests de production d'hydrogène débuteront, d'abord avec le catalyseur dissous en solution. Cela permettra de comparer l'activité des différents colorants et leur comportement dans des conditions *operando*.

Enfin, le chapitre 4 traitera de la synthèse de nouvelles dyades moléculaires à partir des colorants **AM1**, **pRK1**, **AM3** et **pRK3** et du catalyseur **Cat1**, ainsi que de leurs caractérisations optoélectroniques et des tests de production d'hydrogène. Ces derniers ne démontreront pas autant d'activité qu'espéré, et quelques hypothèses seront proposées pour expliquer ces résultats. Pour finir, nous parlerons d'une dernière dyade moléculaire **AM1-Co**. Sa synthèse, les caractérisations optoélectroniques, et les tests de production d'hydrogène seront présentés. Une optimisation supplémentaire du système grâce au dopage du film de NiO par du lithium sera également étudiée et présentée.

Chapitre 2 : Conception et synthèse d'une gamme de colorants organiques push-pull

L'essor des DSSCs a conduit à une multitude d'études focalisées sur le photo-sensibilisateur^{23,127}. C'est en effet ce dernier qui est au cœur de ces dispositifs et qui est en charge de l'absorption de photons et donc, de l'apport en énergie au système. Cependant, l'expertise acquise en DSSC sur les colorants n'est encore que timidement utilisée dans le domaine des DS-PECs. La structure organique dite « push-pull » est l'une des plus utilisée et c'est celle que nous avons retenue pour construire les colorants étudiés dans ce projet. En effet, cette stratégie permet une grande liberté dans l'ajustement et l'optimisation des propriétés optoélectroniques des colorants notamment grâce à un nombre considérable de combinaisons possibles pour leur structure. Pour nous aider dans la conception de ces nouvelles structures, nous nous appuyerons sur l'expertise de l'équipe STEP en ingénierie moléculaire de colorants pour les DSSCs ainsi que sur des calculs de modélisation moléculaire. Dans ce chapitre, la conception, la synthèse et les caractérisations optoélectroniques de colorants organiques seront présentées.

1. Conception de structures de colorants par ingénierie moléculaire

1.1. Cahier des charges du colorant

Comme évoqué précédemment, le colorant doit remplir certains critères pour assurer le bon fonctionnement du système, à savoir :

- Une grande efficacité pour l'absorption des photons de la lumière visible
- Des niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO en adéquation avec les exigences thermodynamiques requises pour la production d'hydrogène
- Un effet push-pull pour la séparation spatiale des orbitales frontières et un transfert unidirectionnel des électrons du semi-conducteur au catalyseur
- Une ou plusieurs fonctions d'ancrage pour son immobilisation sur le film d'oxyde semi-conducteur
- Une fonction chimique permettant le couplage du colorant avec le catalyseur de production d'hydrogène dans l'optique de synthétiser une dyade moléculaire

La réflexion sur la structure des colorants s'appuie sur la littérature à partir de structures push-pull déjà publiées et notamment la première dyade moléculaire reportée par le groupe SolHyCat en 2016, **T1-Co**⁸⁷ (figure 2.1). Cette dernière est basée sur une structure push-pull très simple avec un groupement triphénylamine comme groupe électro-donneur (en vert sur la figure 2.1), un thiophène comme espaceur π -conjugué (en noir sur la figure 2.1) et un motif cyanoacrylamide comme groupe électro-accepteur (en rouge sur la figure 2.1). Le catalyseur diimine dioxime de cobalt (noté **Co**), est

couplé à ce colorant **T1** par un cycle triazole résultant d'une cycloaddition 1,3 azoture-alcyne (figure 2.1). Dans le même esprit, une première optimisation du colorant fut apportée par le groupe SolHyCat en remplaçant l'espaceur π -conjugué thiophène par un groupement cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophène afin d'améliorer l'absorption de la molécule dans le domaine du visible pour obtenir **T2R**⁸³. De plus, des chaînes alkyles latérales ont été ajoutées sur la structure afin de réduire les risques d'agréations par π -stacking.

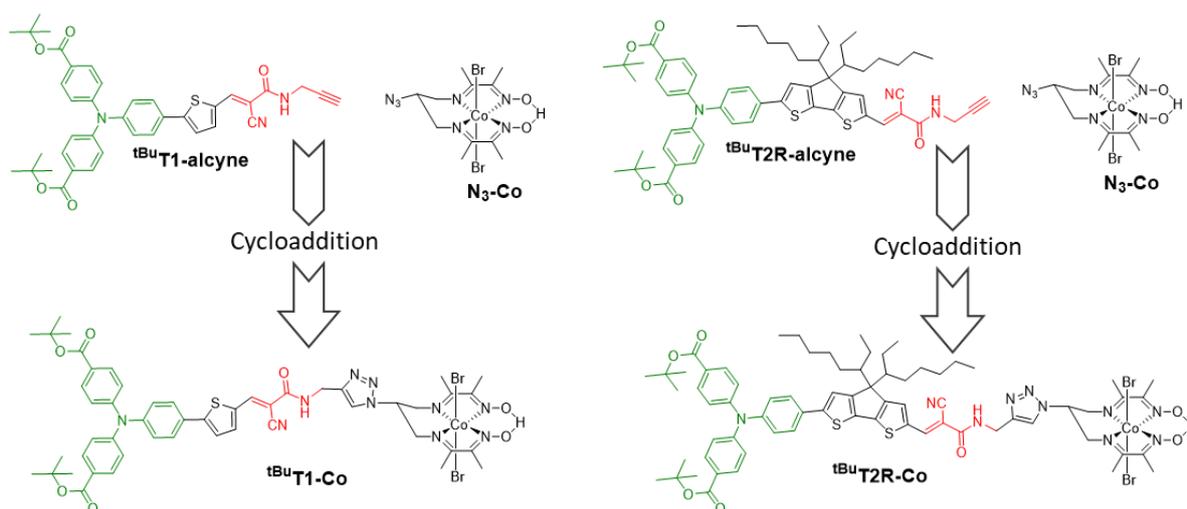


Figure 2.1 : Structures et construction des dyades moléculaires **tBuT1-Co**⁸⁷ et **tBuT2R-Co**⁸³ par cycloaddition alcyne-azoture.

Dans ces exemples, **tBuT1** présente deux maxima d'absorption à $\lambda_{\pi-\pi^*} = 349$ nm et $\lambda_{ICT} = 431$ nm avec des coefficients d'extinction molaire $\epsilon_{\pi-\pi^*} = 28\,700$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ et $\epsilon_{ICT} = 25\,700$ L.mol⁻¹.cm⁻¹. **tBuT2R** quant à lui présente des maxima d'absorptions à $\lambda_{\pi-\pi^*} = 355$ nm et $\lambda_{ICT} = 499$ nm avec des coefficients d'extinction molaire $\epsilon_{\pi-\pi^*} = 31\,100$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ et $\epsilon_{ICT} = 57\,300$ L.mol⁻¹.cm⁻¹.

1.2. Sélection de nouvelles structures

1.2.1. Groupement électro-donneur

La grande majorité des exemples de structures push-pull pour les DS-PECs, aussi bien pour les photoanodes que pour les photocathodes, s'appuient sur un groupement triphénylamine (TPA) comme unité électro-donneuse^{76,83,85,87-90}. Ce sera également le cas dans cette étude. Pour la sensibilisation d'un semi-conducteur de type p, les fonctions d'ancrage doivent se trouver sur ce groupement électro-donneur. Plusieurs études comparant différentes fonctions d'ancrage ont déjà été réalisées¹²⁸. Toutes tendent à montrer que, généralement, les acides carboxyliques et les acides phosphoniques montrent de meilleures performances. Dans notre cas, nous préférons les acides

carboxyliques dans une optique de comparaison des résultats avec les systèmes déjà réalisés et étudiés dans le groupe^{83,87}. Tout au long de la synthèse des colorants, les acides carboxyliques seront protégés en ester *tert*-butyliques, moins réactifs que les acides. Ils seront hydrolysés en présence d'acide trifluoroacétique (TFA) (figure 2.2) juste avant l'immobilisation de la molécule sur les électrodes de NiO. Dans ce manuscrit, l'étiquette des molécules protégées par les esters porteront la mention « tBu » en exposant.

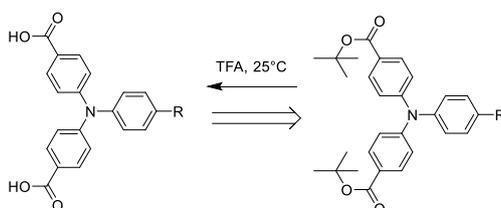


Figure 2.2 : Hydrolyse des esters *tert*-butyliques et obtention des acides carboxyliques correspondants.

1.2.2. Espaceur π -conjugué

Dans une optique de comparaison des performances, il serait intéressant de garder le thiophène simple présent dans le colorant **T1** (en noir figure 2.1). De cette façon, nous pourrions conclure sur l'effet de l'introduction de différents groupements électro-attracteurs dans la structure du colorant sur ses performances photo-électrochimiques. Cependant, un thiophène simple est un système aromatique plan, ce qui accroît les risques d'agrégations par π -stacking, qui sont connus notamment dans les DSSCs, comme étant nuisibles pour les performances photo-électrochimiques¹²⁹. Un moyen connu de contrer ce phénomène d'agrégation est l'incorporation de chaînes alkyles sur le colorant¹³⁰. Ces dernières limitent le phénomène de π -stacking et donc, d'agrégation. Comme autre avantage à mentionner, ces mêmes chaînes peuvent aider à contrer les problèmes de stabilité évoqués dans le chapitre précédent. En effet, ces chaînes alkyles pourraient créer une barrière hydrophobe à la surface de l'électrode protégeant les fonctions d'ancrage d'une éventuelle hydrolyse et donc la désorption du colorant de la surface de l'électrode^{80,83}. De ce fait, une chaîne octyle sera ajoutée au thiophène pour nos synthèses (figure 2.3).



Figure 2.3 : Changement d'espaceur π -conjugué avec l'ajout d'une chaîne octyle.

Toujours dans l'optique d'augmenter l'efficacité de l'absorption dans le domaine du visible, il est possible de jouer sur la conjugaison de l'espaceur π -conjugué. En effet, plus ce dernier comportera de cycles aromatiques conjugués, plus la délocalisation électronique sera importante et plus le spectre d'absorption de la molécule sera décalé vers le rouge. Ce déplacement bathochrome est recherché pour un colorant, permettant de maximiser l'absorption de photons entre 400 et 800 nm. Un des espaceurs π -conjugués largement reporté dans la littérature est l'indacénodithiophène (IDT), combinant cinq cycles aromatiques fusionnés il est utilisé dans des colorants pour les DSSC ^{131,132} et très souvent pour la conception des accepteurs non-fullerènes ^{133,134}. De plus, l'IDT porte généralement quatre chaînes phényl-alkyles (hexyles ou octyles) parfaitement adaptées pour limiter les agrégations par π -stacking. La rétrosynthèse de cet espaceur π -conjugué IDT est présentée en figure 2.4.

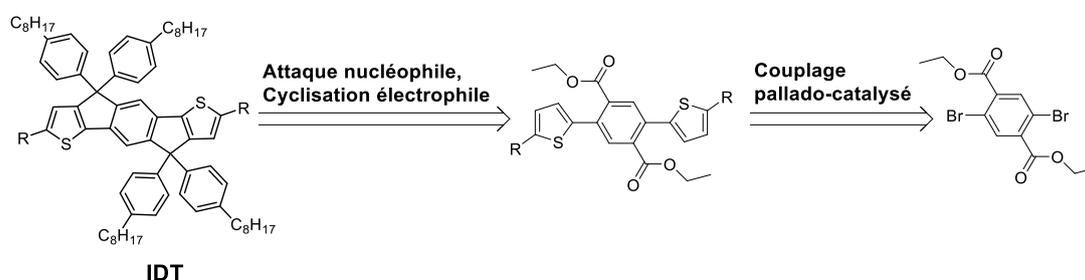


Figure 2.4 : Structure de l'espaceur π -conjugué IDT portant quatre chaînes phényl-octyles.

1.2.3. Incorporation du motif électro-attracteur benzothiadiazole

Le groupement électro-attracteur est une partie importante du colorant. Généralement placé à l'interface colorant/électrolyte en p-DSSC ou colorant/catalyseur en p-DS-PEC, il permet d'amener les électrons à l'endroit où ces derniers seront consommés. La nature de ce groupement électro-attracteur peut influencer les propriétés électroniques du colorant. Plus la force de ce groupement est grande, plus l'orbitale frontière LUMO sera stabilisée induisant un décalage bathochrome de la bande à transfert de charge interne (ICT). Un bon groupement électro-accepteur est le benzothiadiazole (BTD), dont la structure est entourée en rouge dans la figure 2.5. Cette unité est largement utilisée en DSSC ^{23,135-138} mais très peu en DS-PEC ¹²⁰. Pour l'incorporation de ce groupement BTD dans la structure du colorant, l'expérience de l'équipe STEP est de grande aide. En effet, le groupe STEP a déjà publié un bon nombre de colorant utilisés en n-DSSC comprenant ce groupement BTD ^{130,138,139}. Il est possible de citer notamment **RK1** ¹⁴⁰ et **YKP-88** ¹⁴¹, dont les structures sont montrées en figure 2.5, chacun démontrant une efficacité de conversion de puissance (PCE) au-delà des 10 %.

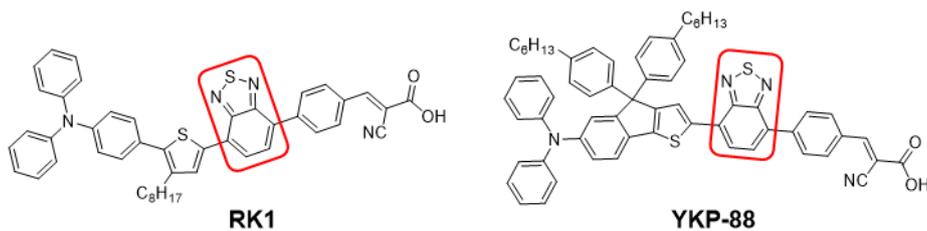


Figure 2.5 : Structures des colorants **RK1**¹⁴⁰ et **YKP-88**¹⁴¹ incorporant le groupement BTD.

L'insertion du BTD dans des dyades moléculaires pour la production photo-électrocatalytique d'hydrogène n'a encore jamais été réalisée. Il serait donc intéressant d'étudier l'intégration d'un tel groupement dans la structure de dyades moléculaires sur leurs performances photo-électrochimiques. L'incorporation du groupement BTD dans la structure du colorant se fera de deux façons, ce qui permet de faire varier la nature de la liaison entre le colorant et le catalyseur. Dans la première, le lien colorant-catalyseur par cycloaddition alcyne-azoture déjà reportée dans la littérature^{83,87} sera gardé dans l'optique de comparer les performances obtenues aux autres systèmes reportés par le groupe SolHyCat (partie a.). Dans la seconde, ce lien se fera par couplage pallado-catalysé, permettant la création d'une liaison directe C-C, et ainsi, l'obtention d'une dyade moléculaire entièrement conjuguée (partie b.).

a. Groupement électro-attracteur avec fonction alcyne

Cette voie consiste à garder le motif cyanoacrylamide portant la fonction alcyne en vue du couplage avec le catalyseur par cycloaddition. Le BTD a pour but de renforcer le caractère électro-attracteur du groupement cyanoacrylamide. S'inspirant de la structure des colorants **RK1** et **YKP-88** (figure 2.5), le BTD sera incorporé à la partie électro-acceptrice de nos colorants par une condensation de Knoevenagel (figure 2.6).

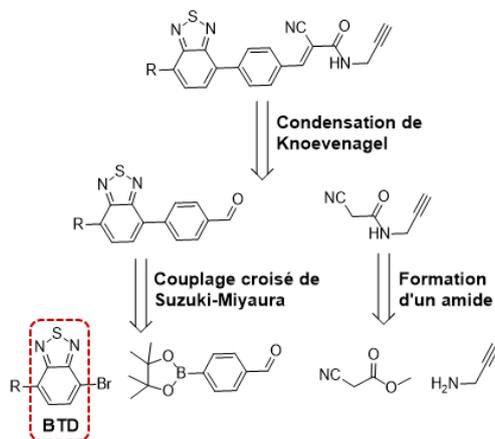


Figure 2.6 : Rétrosynthèse de l'unité électro-acceptrice.

b. Groupement électro-attracteur pour couplage direct C-C

Au cours de ma thèse, des études spectroscopiques d'absorption transitoire réalisées les dyades moléculaires **T2R-Cat1**⁸³ et **Ru-Co**⁶⁴ développées dans l'équipe SolHyCat semblent s'accorder sur le fait que les transferts électroniques à travers le cycle triazole ne sont pas efficaces. Ce cycle triazole résulte de la cycloaddition alcyne-azoture lors du couplage du colorant avec le catalyseur. Pour s'affranchir de ce cycle, il est donc nécessaire de trouver une autre façon de procéder au couplage entre le colorant et le catalyseur. Le choix d'utiliser un couplage croisé pallado-catalysé pour la synthèse de dyades moléculaires a été motivé par deux raisons :

- Tout d'abord, il s'agit d'un type de réactions largement utilisées dans la chimie des molécules π -conjuguées.
- Ce type de réaction permettrait d'obtenir une structure moléculaire totalement conjuguée. Cela pourrait avoir des influences sur la cinétique des transferts électroniques qui seraient par ailleurs intéressantes à étudier.

Pour réaliser ce couplage, il nous faut modifier la partie électro-acceptrice du colorant. Le motif cyanoacrylamide sera donc supprimé pour ne laisser que le BTD comme unité électro-acceptrice. Dans un souci pratique de synthèse organique, le couplage pallado-catalysé ne se fera pas directement sur le BTD mais sur un cycle aromatique (benzène ou thiophène) qui sera inséré entre le BTD et le catalyseur (du côté du « R » sur la figure 2.7).

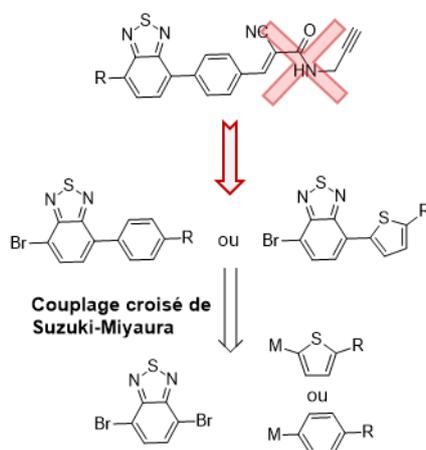


Figure 2.7 : Changement de structure de la partie électro-acceptrice et rétrosynthèse.

Enfin, il existe une différence liée à l'insertion d'un benzène ou d'un thiophène sur le BTD. Cette différence réside dans l'angle de torsion entre les plans formés par le BTD et le cycle aromatique. Dans le cas du benzène, cet angle devrait être de l'ordre de 20 degrés contre un angle inférieur à un degré seulement pour le thiophène (figure 2.8).

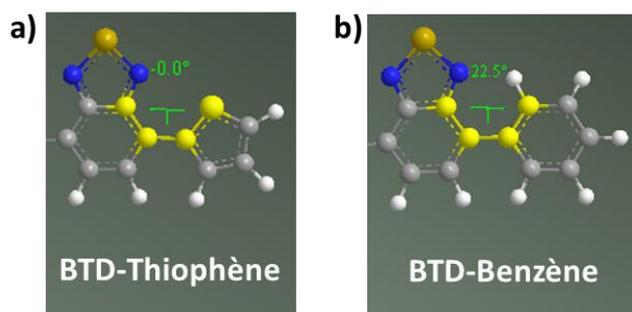


Figure 2.8 : Modélisations moléculaires avec mesure de l'angle de torsion entre le plan du groupement BTD et le plan du cycle aromatique a) thiophène ou b) benzène.

Plus la molécule est plane, plus elle est conjuguée et inversement. Cette différence peut être intéressante à étudier car cela va jouer sur la conjugaison de la molécule et sur la communication électronique entre le colorant et le catalyseur. Ainsi, la planarité de la structure du colorant pourrait avoir un rôle sur l'efficacité des transferts des électrons vers le catalyseur et ainsi, avoir un impact sur les performances globales du système.

1.2.4. Rétrosynthèse proposée pour les différentes structures de colorants

Les différents synthons précédemment présentés permettent de construire une gamme de colorants organiques push-pull. Dans un premier temps, nous pouvons construire le colorant ^{tBu}PRK1, présentée en figure 2.9 avec la rétrosynthèse associée.

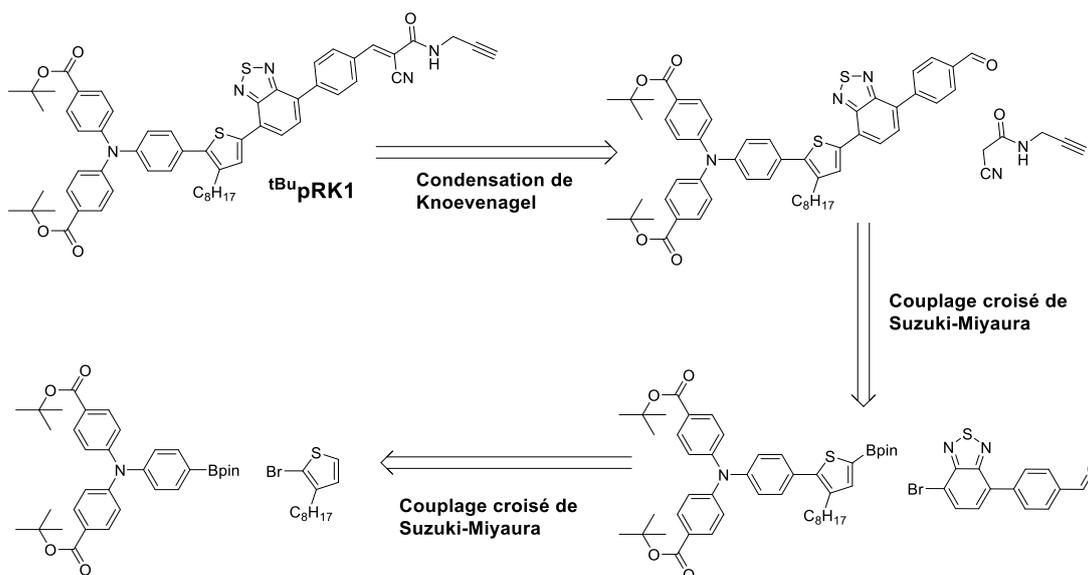


Figure 2.9 : Structure et rétrosynthèse du colorant organique push-pull ^{tBu}PRK1.

En changeant l'espaceur π -conjugué de **^{tBu}pRK1 par l'IDT (figure 2.4), nous espérons obtenir un colorant dont la conjugaison est plus importante, donc montrant un décalage bathochrome de son spectre d'absorption. Cette nouvelle structure de colorant organique push-pull est nommée **^{tBu}AM1**. De plus, une variante de ce colorant (nommée **^{tBu}AM2**) sera synthétisée avec pour seule modification, une fonction ester méthylique sur la partie électro-attractrice de la molécule à la place de l'amide portant la fonction alcyne. Cette modification est apportée lors de la dernière étape de synthèse, pendant la condensation de Knoevenagel. Le but étant d'utiliser ce colorant comme référence pour les tests photo-électrochimiques ainsi que pour l'étude p-DSSC. Les structures et les rétrosynthèses respectives de **^{tBu}AM1** et de **^{tBu}AM2** sont présentées en figure 2.10.**

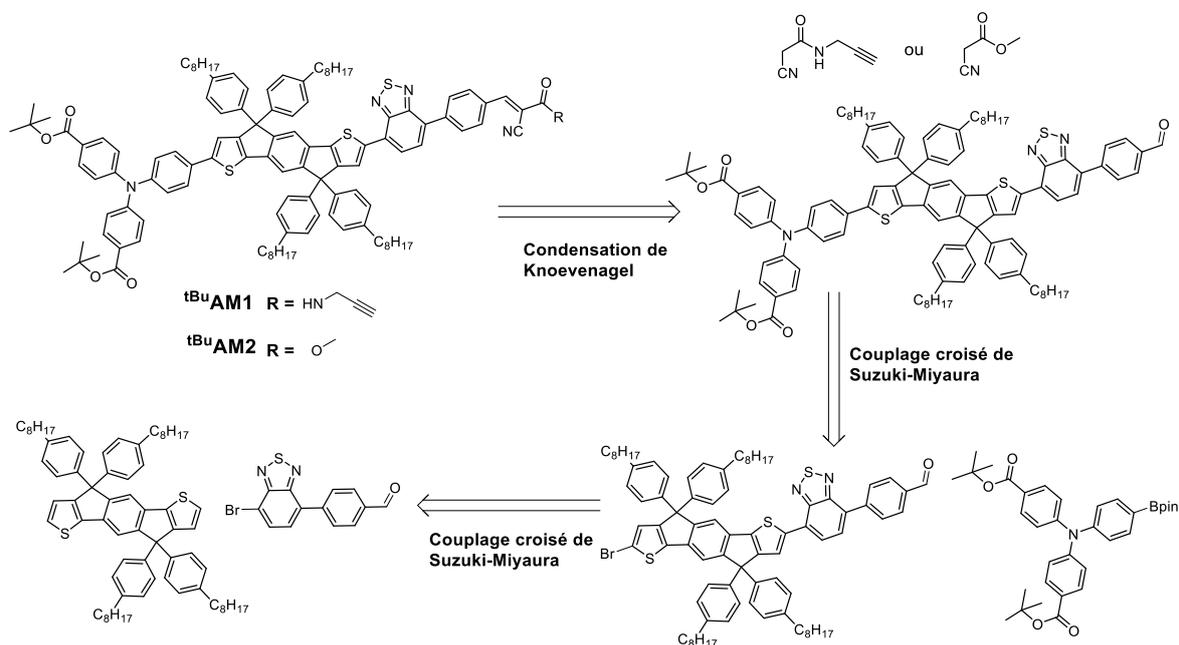


Figure 2.10 : Structures et rétrosynthèses des colorants organiques push-pull **^{tBu}AM1** et **^{tBu}AM2**.

A ce stade, deux nouvelles familles de structures de colorants ont été proposées, à partir desquelles pourront être construites les dyades moléculaires selon le même schéma que pour **T1-Co** et **T2R-Co** (en figure 2.1) *via* une cycloaddition azoture-alcyne catalysée au cuivre.

En ce qui concerne les colorants dédiés au couplage direct C-C avec le catalyseur, deux nouvelles structures sont proposées en changeant le groupe électro-attracteur de **^{tBu}AM1** et **^{tBu}pRK1** par le groupement BTD-thiophène. Ces deux nouveaux colorants seront appelés **^{tBu}AM3** et **^{tBu}pRK3** respectivement (figure 2.11).

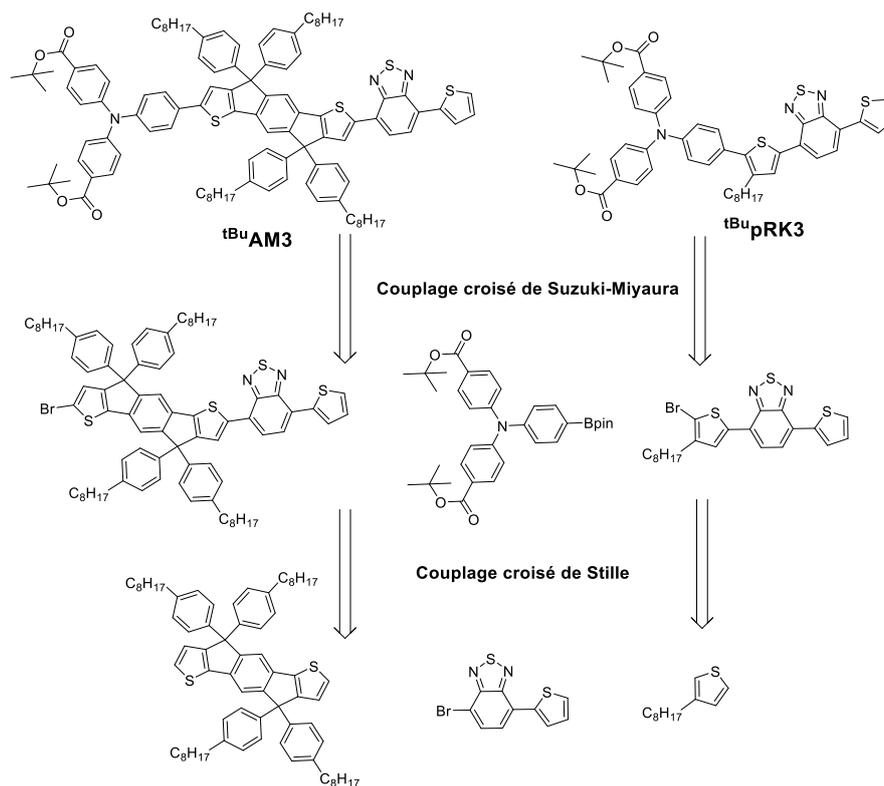


Figure 2.11 : Structures et rétrosynthèses des colorants organiques push-pull **tBuAM3** et **tBupRK3**.

Enfin, une dernière structure est proposée en changeant le groupe électro-attracteur BTD-thiophène de **tBuAM3** par le groupement BTD-benzène. Nous obtenons alors le colorant nommé **tBuAM5** (figure 2.12). Cependant, dans un soucis pratique de synthèse, le colorant **tBuAM5** ne sera pas synthétisé tel quel. La voie de synthèse utilisée vise à obtenir directement la dyade moléculaire correspondante. De ce fait, et ne rentrant plus dans ce chapitre de synthèse de colorant, seule une étude DFT sera présentée pour ce colorant. La synthèse et les caractérisations de ce système seront présentées dans le chapitre 4 en même temps que les autres dyades moléculaires.

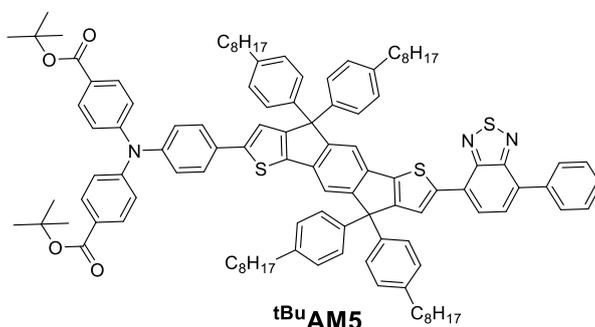


Figure 2.12 : Structure proposée pour le colorant organique push-pull **tBuAM5**.

Ainsi, cinq nouvelles structures de colorants organiques push-pull sont proposées, **^{tBu}AM1**/**^{tBu}AM2**, **^{tBu}AM3**, **^{tBu}AM5**, **^{tBu}pRK1** et **^{tBu}pRK3** comparables deux à deux afin d'établir des relations structures-propriétés. Il sera alors possible de comparer la différence entre les espaceurs π -conjugués thiophène(C₈) et IDT, les différences entre l'accepteur cyanoacrylamide et l'accepteur BTD-thiophène, et enfin, la différence entre les accepteurs BTD-thiophène et BTD-benzène.

2. Validations des structures *via* modélisation par calculs DFT

Avant de commencer toute synthèse pouvant s'avérer longue et fastidieuse, les structures proposées dans la partie précédente sont modélisées par calculs de Density Functional Theory (DFT). Cette technique permet d'obtenir de premières informations sur la position spatiale des orbitales frontières HOMO et LUMO sur la molécule, ainsi que leur niveau d'énergie. Pour cela, les structures moléculaires sont analysées en utilisant le pack ADF 2016^{142,143}. Les optimisations géométriques sont réalisées avec la fonctionnelle GGA revBPE où la dispersion est corrigée selon la correction Grimme's D3¹⁴⁴, suivies par des « single points » réalisés à l'aide de la fonctionnelle hybride B3LYP, et modélisés dans l'eau selon le modèle COSMO. Ces calculs de DFT ont été réalisés avec la base TZ2P¹⁴⁵. Les résultats obtenus sont affichés en figure 2.13.

Plusieurs informations sont à relever des calculs DFT. Premièrement, nous pouvons commenter le positionnement spatial des orbitales frontières HOMO et LUMO des différents colorants représentés dans la figure 2.13. Globalement, l'orbitale frontière LUMO de tous les colorants est localisée sur le groupement électro-attracteur, notamment le BTD. Cela devrait permettre, comme souhaité, de diriger les électrons vers le catalyseur de production d'hydrogène. En ce qui concerne l'orbitale frontière HOMO, elle est, pour la série de colorants **^{tBu}AM**, relativement étendue et principalement située sur l'IDT et sur une partie de la TPA et ne dépassent pas l'unité BTD. Une exception est faite pour **^{tBu}AM3** où la meilleure planéité engendre une conjugaison avec le thiophène ce qui délocalise encore plus l'orbitale. Cette délocalisation de l'orbitale HOMO n'est pas observée pour **^{tBu}AM5** grâce à un angle de torsion entre les plans formés par le BTD et le benzène d'environ 20° (contre 0,2° entre le BTD et le thiophène pour **^{tBu}AM3** (figure 2.8)) est assez important pour casser la conjugaison à ce niveau. La même observation est faite pour la série **^{tBu}pRK** où seule l'orbitale HOMO de **^{tBu}pRK3** est très délocalisée, menant à une superposition partielle des deux orbitales frontières. Cette superposition partielle peut mener à des phénomènes de désactivation après l'excitation des colorants **^{tBu}AM3** et **^{tBu}pRK3**.

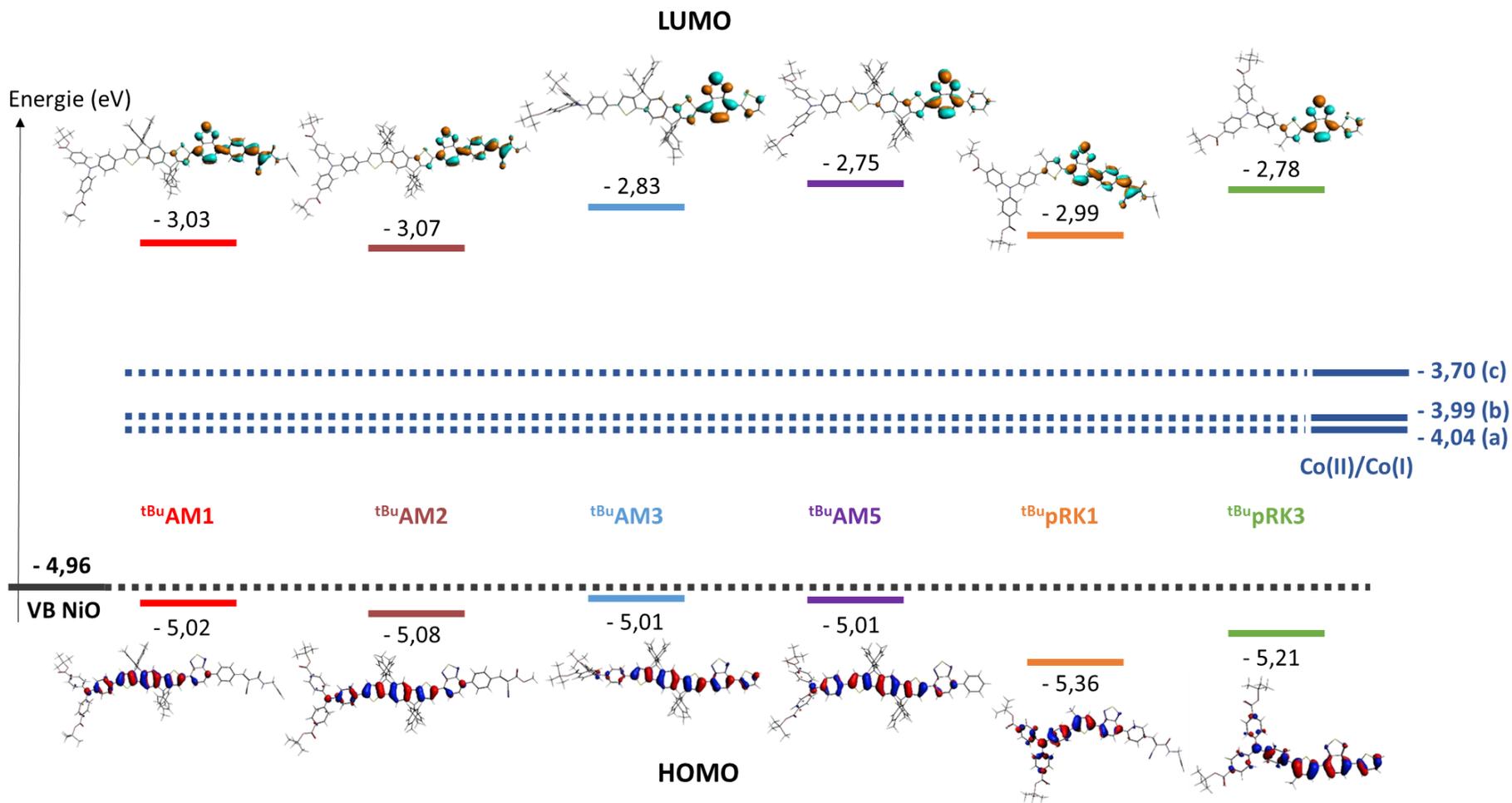


Figure 2.13 : Modélisation par calculs DFT du positionnement énergétique et spatial des orbitales frontières HOMO et LUMO des différents colorants. Positions énergétique de la bande de valence du NiO¹¹⁷ ainsi que du couple redox Co(II)/Co(I) pour les complexes de cobalt Co (a)⁸⁷, Cat1 (b)⁸³ et Co(bapbpy) (c)¹⁴⁶ converties de la littérature par selon $E \text{ (eV)} = -4,50 - E \text{ (V vs NHE)}$ ¹⁴⁷.

Deuxièmement, comparons les niveaux énergétiques des orbitales frontières des différents colorants. Pour les orbitales HOMO, la série **^{tBu}AM**, avec l'IDT comme espaceur π -conjugué, se situe autour des -5,05 eV. Pour la série **^{tBu}pRK**, avec un thiophène comme espaceur π -conjugué, les orbitales HOMO se retrouvent plus basses en énergie à -5,36 et -5,21 eV. La nature de l'espaceur π -conjugué a donc un rôle sur le positionnement énergétique de l'orbitale HOMO. Pour l'orbitale LUMO, nous pouvons distinguer deux groupes ; un premier avec les colorants intégrant l'accepteur BTD-cyanoacrylamide (**^{tBu}AM1**, **^{tBu}AM2** et **^{tBu}pRK1**) et un second groupe avec les colorants ayant pour groupement électro-attracteur le BTD-thiophène et le BTD-benzène (**^{tBu}AM3**, **^{tBu}pRK3** et **^{tBu}AM5**). Les orbitales LUMO du premier groupe se situent autour des -3,00 eV tandis que les orbitales LUMO du second groupe sont plutôt autour des -2,80 eV.

Troisième et dernier point, il est nécessaire de vérifier que les systèmes respectent les contraintes thermodynamiques associées à la production d'hydrogène. Pour cela, il faut que le niveau d'énergie de l'orbitale frontière HOMO soit plus basse que la bande de valence du semi-conducteur et que le niveau de l'orbitale frontière LUMO soit plus haut que le potentiel de la seconde réduction du centre métallique du catalyseur (que l'on notera Co(II)/Co(I)). Les valeurs reportées dans le diagramme énergétique en figure 2.13 correspondent aux conversion en eV ¹⁴⁷ des valeurs trouvées dans la littérature, 0,46 V vs NHE, -0,46 V vs NHE, -0,51 V vs NHE et -0,80 V vs NHE pour la bande de valence du NiO à pH de 5,5 ¹¹⁷ et les catalyseurs **Co** ⁸⁷, **Cat1** ⁸³ et **Co(bapbpy)** ¹⁴⁶ respectivement (voir page volante pour les structures). Les niveaux d'énergie des orbitales LUMO sont largement au-dessus des potentiels de réduction du cobalt(II) en cobalt(I) pour les catalyseurs étudiés (**Co**, **Cat1** et **Co(bapbpy)**). Même s'il ne devrait pas y avoir de problèmes dans notre cas, il faut garder à l'esprit que les calculs DFT réalisés avec ces fonctionnelles donnent des niveaux énergétiques pour les orbitales LUMO toujours un peu plus haute (d'environ 0,5 eV) que les niveaux réels déterminés expérimentalement. Pour les orbitales HOMO de la série **^{tBu}pRK**, elles se situent bien en-dessous de la bande de valence du NiO. Ce qui est moins claire pour la série **^{tBu}AM**, les niveaux d'énergie se trouvent juste en dessous de l'énergie de la bande de valence du semi-conducteur. A première vue, cette différence de 0,05 à 0,11 eV semble faible, ce qui serait synonyme d'une faible force motrice pour l'injection des trous dans la bande de valence du NiO. Néanmoins, il s'agit encore une fois de calculs théoriques devant être confirmés expérimentalement.

Globalement, les colorants de la série **^{tBu}AM** possèdent une transition HOMO-LUMO plus petite que les colorants de la série **^{tBu}pRK**, notamment grâce à l'introduction de l'espaceur π -conjugué IDT. Cela devrait se traduire par une absorption de photons moins énergétiques, donc un décalage bathochrome du spectre d'absorption. Il faut garder en tête qu'il est relativement difficile de comparer des valeurs théoriques avec des valeurs expérimentales. Ces conversions ne sont que des estimations ayant pour

objectif de nous donner une première idée sur le positionnement de ces niveaux d'énergie. Ces données théoriques seront vérifiées expérimentalement plus tard, après avoir synthétisé les colorants.

3. Synthèse

3.1. Synthèse des synthons nécessaires à la construction des colorants

Dans cette partie, les synthèses des différents synthons qui seront utilisés pour la construction des colorants sont présentées. Les protocoles expérimentaux et les caractérisations structurales des différents produits synthétisés sont disponibles en partie expérimentale.

a. Groupement électro-donneur TPA

Commençons par le synthon triphénylamine portant deux esters *tert*-butyliques, qui est utilisé comme unité électro-donneuse pour tous les colorants. Plusieurs voies de synthèse sont possibles pour obtenir le composé fonctionnalisé par un ester boronique (noté **3** dans la figure 2.14). La première voie de synthèse ¹⁴⁸, non représentée dans ce manuscrit, consiste en une réaction de Vilsmeier-Hack sur la triphénylamine pour obtenir le di-aldéhyde correspondant. Puis, ces aldéhydes sont oxydés en acides carboxyliques par l'utilisation de KMnO_4 et enfin, une estérification de Fisher permet d'obtenir le composé **1** de la figure 2.14 en trois étapes avec un rendement global assez faible de 8 %. De ce fait, une seconde voie de synthèse ¹⁴⁹ (en figure 2.14) fut suivie, permettant d'obtenir ce même composé **1** en une seule étape par couplage de Buchwald-Hartwig entre l'aniline et deux équivalents de 4-bromobenzoate de *tert*-butyle avec un rendement de 73 %. Ensuite, la fonctionnalisation du synthon **1** se réalise en deux étapes, une bromation en conditions relativement douces avec NBS pour obtenir le composé **2**, suivie d'une borylation pallado-catalysée avec le composé B_2pin_2 . Cette voie de synthèse permet d'obtenir, après purification sur colonne chromatographique, le composé **3** avec un rendement global de 61 % sur trois étapes.

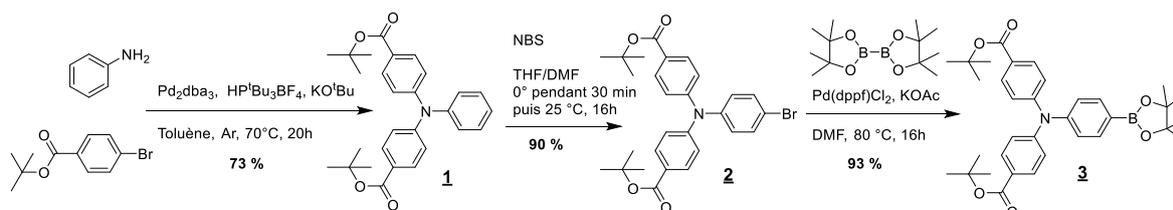


Figure 2.14 : Voie de synthèse du synthon triphénylamine-Bpin (TPA-Bpin) **3**¹⁴⁹.

b. Espaceur π -conjugué IDT

En ce qui concerne la synthèse de l'espaceur π -conjugué IDT¹⁵⁰ (en figure 2.15), elle commence par un couplage de Negishi entre le 2,5-dibromoterephthalate de diéthyle et le bromure de thiophène-2-yl zinc. Le produit brut **4** est purifié en deux étapes, les résidus de catalyseur sont éliminés par filtration sur silice et le filtrat est recristallisé dans l'éthanol. L'étape suivante se réalise en deux temps. Premièrement, quatre équivalents de 4-bromophényloctane est mis en présence de *n*-butyl lithium (*n*-BuLi) à -78°C pour former l'organolithien correspondant. Au moment de son ajout dans le milieu, le di-ester **4** va donner la di-cétone puis le di-alcoolate qui est ensuite protoné en milieu acide pour obtenir le di-alcool **5** correspondant sans purification supplémentaire. Deuxièmement, l'intermédiaire de réaction **5** est mis en présence d'acide *para*-toluène sulfonique (APTS) pour réaliser une double cyclisation intramoléculaire de Friedel-Crafts. Cette réaction, régiosélective en faveur des positions 3 des thiophènes, conduit au composé **6**. Le composé brut est alors recristallisé dans l'éthanol et l'IDT(PhC₈) **6** est isolé avec un rendement global de 58 %.

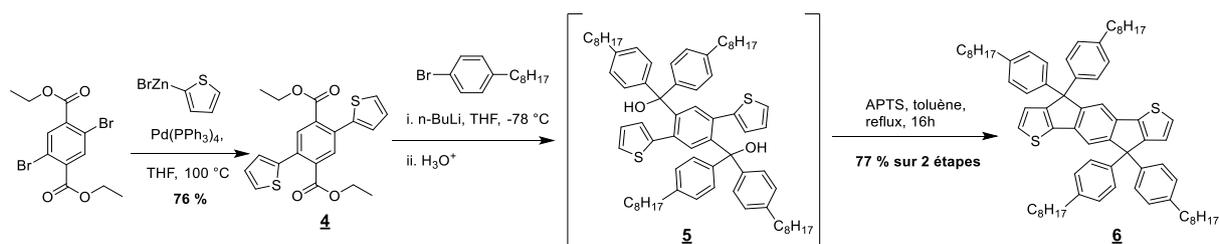


Figure 2.15 : Voie de synthèse de l'IDT(PhC₈) **6**¹⁵⁰.

c. Incorporation du groupement électro-accepteur BTB

Le motif BTB est très réactif vis-à-vis des nucléophiles due à sa forte électro-attractivité. Il faut donc considérer cela dans la synthèse et choisir des réactifs qui ne viendront pas dégrader la fonction thiadiazole. Par ailleurs, le réactif 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (dibromo-BTB) est un composé symétrique ajoutant un problème de régiosélectivité pour l'obtention d'un produit dissymétrique, c'est-à-dire, ne faire réagir qu'un seul des deux bromes. Après de nombreuses tentatives d'optimisation, de changements de catalyseur, de ligand phosphine, de base, de température et de méthode d'injection des réactifs dans le milieu réactionnel, les figures 2.16 et 2.17 reportent les conditions pour lesquelles les meilleurs rendements ont été obtenus. La première étape consiste en un couplage de Suzuki-Miyaura du dibromo-BTB avec l'ester 4-formylphénylboropinacolique¹⁴⁰. Un mélange de produits mono (**7**) et di-substitués (**7 bis**) avec un ratio (65 : 35 (ratio RMN)) est récupéré avec un restant de réactif de départ non consommé. Les deux produits ayant une polarité similaire et

présentant une solubilité faible dans les solvants organiques usuels, la purification par colonne chromatographique est difficile. Le produit di-substitué **7 bis** est alors isolé par recristallisation dans la méthyléthylcétone. Puis l'excès du réactif non consommé et le composé d'intérêt **7** sont séparés par chromatographie sur colonne de silice.

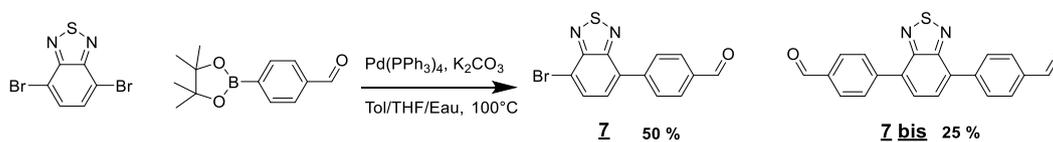


Figure 2.16 : Voie de synthèse du BTD-phénylaldéhyde **7**¹⁴⁰.

Pour la synthèse de **AM3** et de **prK3**, la voie de synthèse du synthon **8** nécessite une adaptation de la procédure précédente présentée en figure 2.17. Tout d'abord, il est important de noter la présence du groupement protecteur triméthylsilyle qui sert à protéger la position 5 du thiophène, protection indispensable lors de la synthèse des colorants présentée plus tard. La fonctionnalisation du thiophène se fait par réaction avec un équivalent de *n*-BuLi à -78°C suivie d'une transméallation avec le chlorure de tributylétain. Le dérivé stannylé est directement ajouté goutte à goutte sur une solution contenant un équivalent de 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole. Les produits non-réagi, mono-substitué (**8**) et di-substitué (**8 bis**) sont séparés par deux sublimations successives. Le produit mono-substitué **8** est alors isolé avec un rendement de 54 % sur deux étapes.

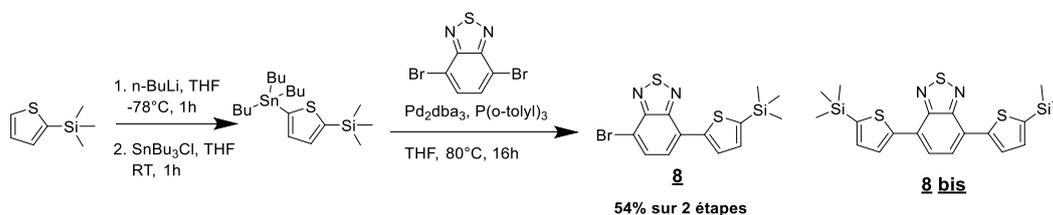


Figure 2.17 : Voie de synthèse du composé **8**.

d. Synthon cyanoacrylamide propargylique

Enfin, le dernier synthon à préparer est le cyanoacrylamide propargylique (portant la fonction alcyne), ce qui nécessite trois étapes ¹⁵¹ (figure 2.18). Il s'agit d'activer l'ester en augmentant le caractère nucléofuge du groupement partant. Il sera alors possible de procéder à une substitution nucléophile avec l'amine propargylique pour former l'amide correspondant. Cette synthèse est relativement plaisante car tous les intermédiaires précipitent dans les solvants utilisés. Le cyanoacétate de méthyle **9**, molécule apolaire, est mis en présence d'un excès d'hydrazine monohydratée. Le composé **10** précipite quasi instantanément, et est récupéré par filtration, pur. La

seconde étape consiste à condenser l'acétoacétone avec le composé **10** dans l'eau avec une catalyse acide. De même que précédemment, le produit **11** précipite lors de la réaction, il est donc isolé pur par simple filtration. Enfin, la substitution nucléophile avec l'amine propargylique permet d'obtenir le composé **12** après filtration et lavage à l'éther diéthylique avec un rendement global de 57 %.

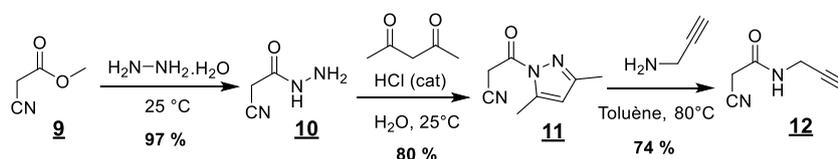


Figure 2.18 : Voie de synthèse du cyano-acrylamide **12** portant l'alcyne terminale¹⁵¹.

Tous les synthons nécessaires à la construction des colorants ont donc été synthétisés et caractérisés par RMN du proton et du carbone (voir partie expérimentale). La synthèse des colorants peut alors commencer.

3.2. Synthèses des colorants organiques push-pull

Les protocoles et caractérisations des structures sont disponibles en partie expérimentale.

3.2.1. Synthèse de ^{tBu}AM1 et ^{tBu}AM2

Les deux premiers colorants synthétisés sont ^{tBu}AM1 et ^{tBu}AM2, différant simplement par l'accepteur, un amide propargylique pour ^{tBu}AM1 pour permettre le couplage au catalyseur par la suite, et un ester méthylique pour ^{tBu}AM2. La voie de synthèse est décrite dans la figure 2.19. Pour commencer, l'IDT **6** est mono-fonctionnalisé par ajout d'un équivalent de *n*-BuLi à -78°C suivie d'une substitution nucléophile avec le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (iPrO-Bpin) pour donner le composé mono-borylé correspondant. Ce composé n'étant pas très stable, il est directement mis en réaction avec le composé **7** dans un couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Le composé **13** est obtenu après purification sur chromatographie de silice. La position 2 du thiophène du composé **13** est ensuite bromée avec du NBS en conditions douces pour obtenir le composé **14**, pour mettre en œuvre un couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec le composé **3**. C'est au moment de ce couplage, avec l'introduction de l'unité électro-donneuse, que se forme la structure push-pull. Cela se remarque visuellement dans la solution par le passage d'une couleur légèrement orangée à une

couleur rouge profond. L'aldéhyde **15** est isolé avec un rendement de 93 % après purification sur colonne chromatographique de silice. La dernière étape consiste en une condensation de Knoevenagel en conditions douces avec le composé **12** pour obtenir **^tBuAM1** et avec le composé **9** pour obtenir **^tBuAM2** avec des rendements de 78 % et 46 % respectivement. Après purification par colonne chromatographique de silice et rinçage au méthanol, les colorants **^tBuAM1** et **^tBuAM2**, des solides rouges tirant sur le violet, sont obtenus avec des rendements globaux de 32 % et 19 % respectivement.

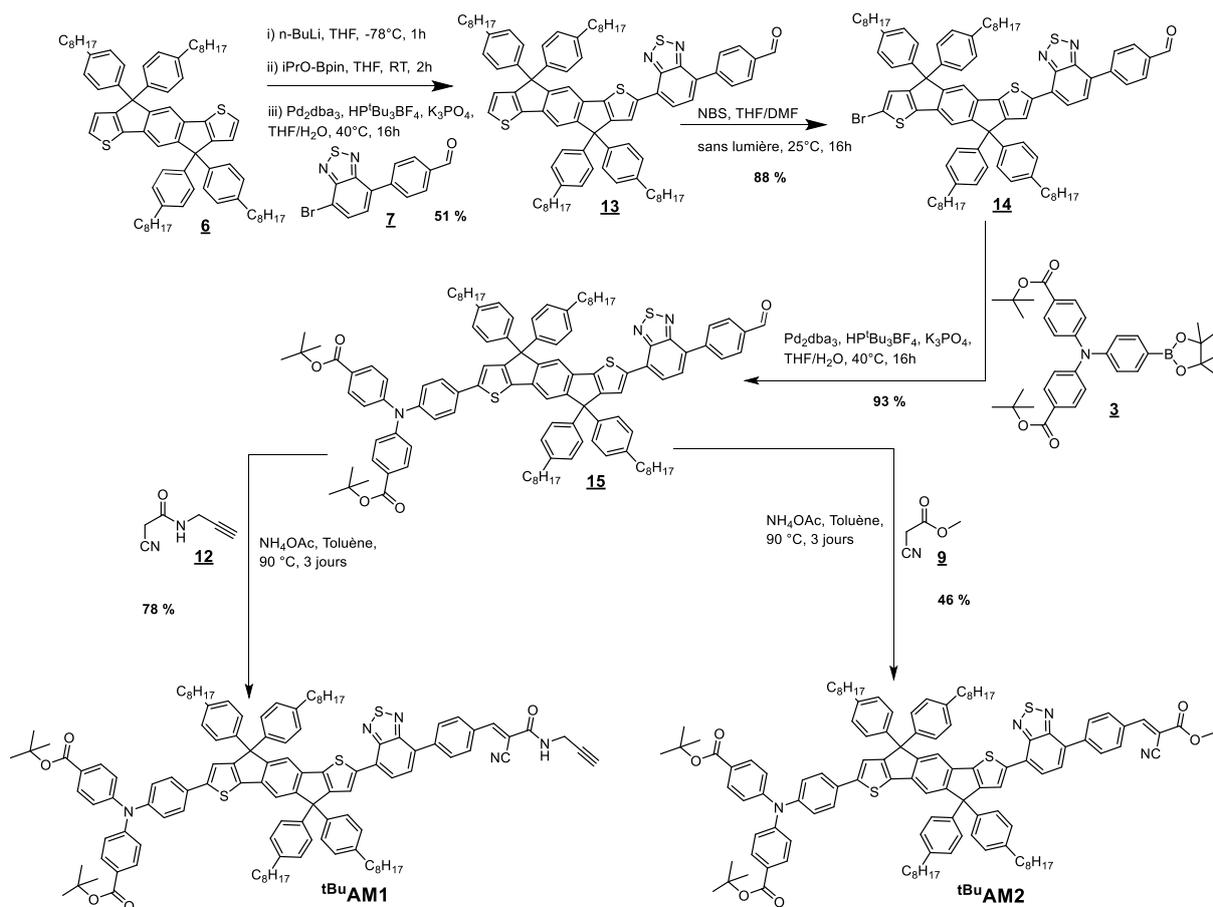


Figure 2.19 : Voies de synthèse des composés **^tBuAM1** et **^tBuAM2**.

Les deux colorants sont alors analysés par RMN du proton et du carbone (voir annexe A1 et A2). Pour **^tBuAM2**, le signal de l'ester méthylique comptant pour trois protons est bien présent à 3,96 ppm. Pour **^tBuAM1**, les deux protons du carbone sp^3 de l'amide propargylique sortent à 4,18 ppm. Ce signal est un doublet dédoublé avec des constantes de couplage de 5,6 Hz et de 2,5 Hz. Ces constantes correspondent aux couplages avec le proton sur l'azote de l'amide sortant à 6,60 ppm et avec le proton de l'alcyne sortant à 2,33 ppm. Ces attributions sont confirmées par spectroscopie RMN 2D COSY (voir

annexe A1). Des analyses par spectrométrie de masse haute résolution ont également été réalisées (voir partie expérimentale) confirmant l'obtention des structures souhaitées.

Il m'est indispensable de revenir sur une observation faite au cours de la synthèse de **^tBuAM2**. Initialement, une autre voie de synthèse alternative, plus convergente, a été essayée. Dans cette voie de synthèse, le groupement cyanoacrylester de méthyle **9** est incorporé dès le début de la synthèse au composé BTD **7**. Cela n'a posé aucun problème jusqu'à la dernière étape de synthèse, un couplage pallado-catalysé de Suzuki-Miyaura présenté en figure 2.20.

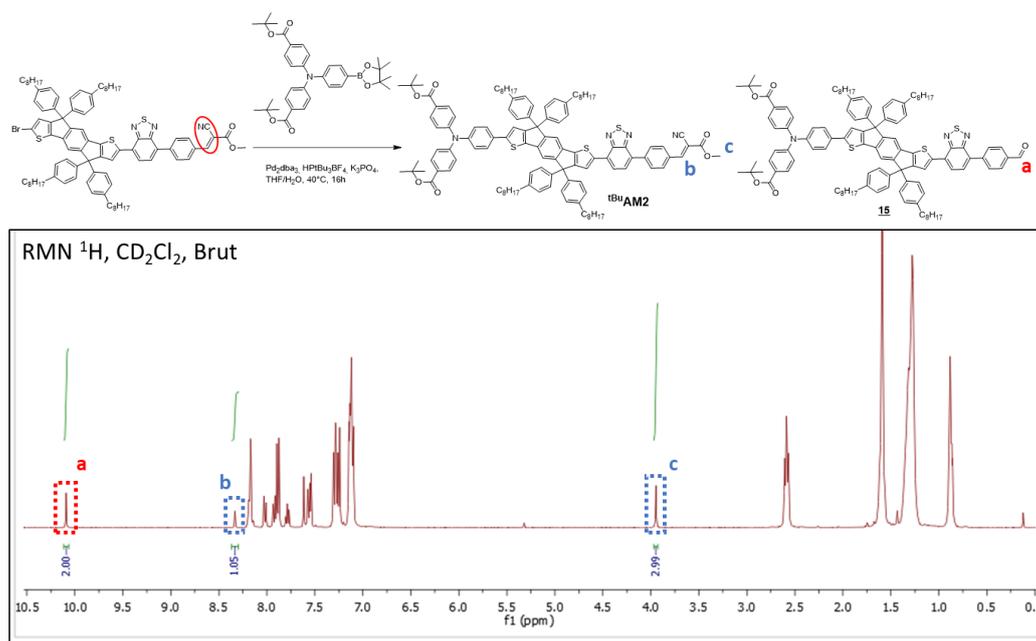


Figure 2.20 : RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) du brut d'un couplage de Suzuki-Miyaura menant à l'hydrolyse du cyanoacrylamide.

L'analyse RMN ¹H du mélange réactionnel brut indique un mélange de deux composés, le produit souhaité (**^tBuAM2**) et l'aldéhyde **15** dans un ratio (1 : 2) (figure 2.20). Sur le spectre, le signal à 8,33 ppm intégrant pour un correspond au proton du groupement cyanoacrylamide. Le signal à 3,95 ppm, intégrant pour trois protons correspond au méthyle de l'ester méthylique de **^tBuAM2**. Cependant, trop de signaux sont présents et les intégrations ne correspondent pas au composé **^tBuAM2** seul. De plus, le signal à 10,09 ppm est caractéristique d'un aldéhyde et ce dernier intègre ici pour deux protons. Cela nous mène à penser qu'il s'agit d'un mélange de produits, **^tBuAM2** et l'aldéhyde **15**, obtenu par hydrolyse du motif cyanoacrylamide (entourée en rouge dans la figure 2.20). Les conditions aqueuses et basiques de la réaction ont été mises en cause. Cette dégradation a motivé le choix d'utiliser la voie de synthèse présentée en figure 2.19. Cela dit, il faudra garder en tête ce problème de dégradation jusqu'au chapitre 4 où des problèmes similaires ont été observés.

3.2.2. Synthèse de ^tBu RK1

La structure de **pRK1** s'inspire de la molécule **RK1** (figure 2.5), colorant organique synthétisé au laboratoire et breveté^{139,140}. Ce dernier est utilisé en n-DSSC et présente de bonnes performances avec un PCE supérieur à 10 %. Il a été décidé d'utiliser cette structure et de la modifier pour être utilisé en type p, c'est-à-dire, les fonctions d'accroche du côté de la triphénylamine et une fonction alcyne du côté électro-accepteur pour pouvoir attacher le catalyseur de production d'hydrogène par la suite. Ces deux changements structuraux impliquent aussi des changements de stratégie de synthèse. En effet, la synthèse précédemment développée pour **RK1** s'appuie sur des lithiations suivies de substitutions nucléophiles avec des composés stannylés. Dans le cas de **pRK1**, il est impossible d'utiliser cette stratégie car les esters *tert*-butyliques présents sur la TPA s'hydrolyseraient en présence de *n*-BuLi. De ce fait, une nouvelle voie de synthèse est proposée en figure 2.21, où la fonctionnalisation des intermédiaires réactionnels se fait par borylation pallado-catalysée. La synthèse présentée a été réalisée par Aurélien Huet, stagiaire de Master 2 sous ma supervision. Elle commence par un couplage de Suzuki-Miyaura entre la TPA **3** et le 2-bromo-3-octylthiophène pour obtenir le composé **16** avec un rendement de 93% après purification sur colonne chromatographique de silice. La position 5 du thiophène est alors bromée quantitativement avec NBS en conditions douces pour donner le composé **17**. La borylation de ce dernier est réalisée de façon pallado-catalysée avec B₂pin₂, afin d'obtenir le composé borylé correspondant **18**. Celui-ci est couplé au composé **7** par un couplage classique de Suzuki-Miyaura pour donner l'aldéhyde **19** avec un rendement de 70 %. Comme pour la synthèse des colorants précédents, c'est à cette étape que la structure push-pull est réalisée. Cela se traduit à nouveau par un changement de couleur de la solution, passant de jaune pâle à orange foncé. Enfin, la condensation de Knoevenagel est réalisée en conditions douces entre l'aldéhyde **19** et le composé **12**. Le composé ^tBu

RK1, un solide rouge orangé, est ainsi obtenu après purification sur colonne chromatographique de silice avec un rendement global de 28 % sur 5 étapes.

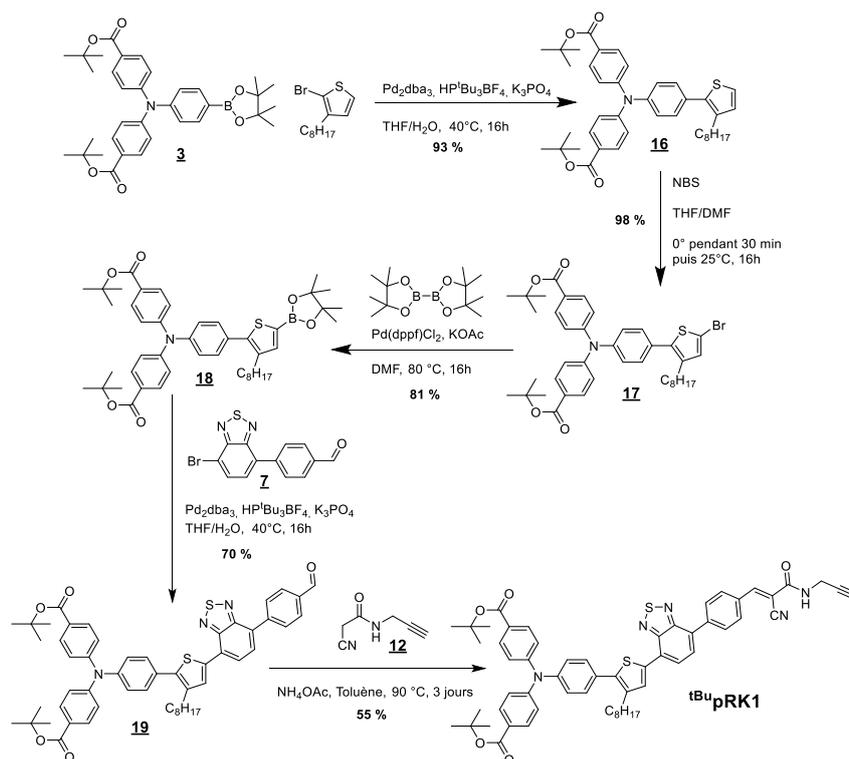


Figure 2.21 : Voie de synthèse de ^tBu_pPK1.

La structure du colorant est confirmée par RMN du proton et du carbone (voir annexe A4). Les signaux des deux protons du carbone sp³ de l'amide propargylique sont observés à 4,28 ppm. Comme pour ^tBuAM1, ce signal est un doublet dédoublé avec des constantes de couplage de 5,6 Hz et de 2,5 Hz. Ces constantes correspondent aux couplages avec le proton sur l'azote de l'amide sortant à 6,62 ppm, et avec le proton de l'alcyne sortant à 2,36 ppm. Cela confirme la présence du groupement cyanoacrylamide et de la fonction alcyne. La structure de **pRK1** est également confirmée par spectrométrie de masse haute résolution (voir partie expérimentale).

3.2.3. Synthèse de ^tBuAM3-TMS et ^tBu_pPK3-TMS

Les voies de synthèse de ^tBuAM3 et de ^tBu_pPK3 sont similaires (figure 2.22), le seul changement provient de l'espaceur π-conjugué (noté « π » dans la figure 2.22), l'IDT **6** pour ^tBuAM3 et le 3-octylthiophène pour ^tBu_pPK3. L'espaceur π est mono-fonctionnalisé par l'ajout d'un équivalent de *n*-BuLi à -78 °C suivi d'une transmétaallation avec un chlorure d'étain. L'organostannique ainsi préparé est utilisé dans un couplage croisé de Stille avec un équivalent du composé **8**. Les produits mono-substitués **20** et **21** souhaités sont séparés des produits di-substitués et réactifs non consommés par

colonne chromatographique sur silice. Une fois les composés **20** et **21** obtenus, la position 2 du thiophène de l'espaceur π est bromé quasi quantitativement en conditions douces avec NBS pour obtenir les produits **22** et **23**. C'est pour cette étape que la protection de la position 5 du thiophène par le groupement triméthylsilyle est indispensable pour éviter tout problème de régiosélectivité lors de la bromation. Enfin, les composés **22** et **23** sont engagés dans un couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec le composé **3** pour donner les composés **^tBuAM3-TMS** et **^tBupRK3-TMS** avec des rendements globaux de 31 et 30 % respectivement. C'est lors de ce dernier couplage que les structures push-pull sont obtenues, donnant des solides de couleur rouge violacé et rouge orangé respectivement.

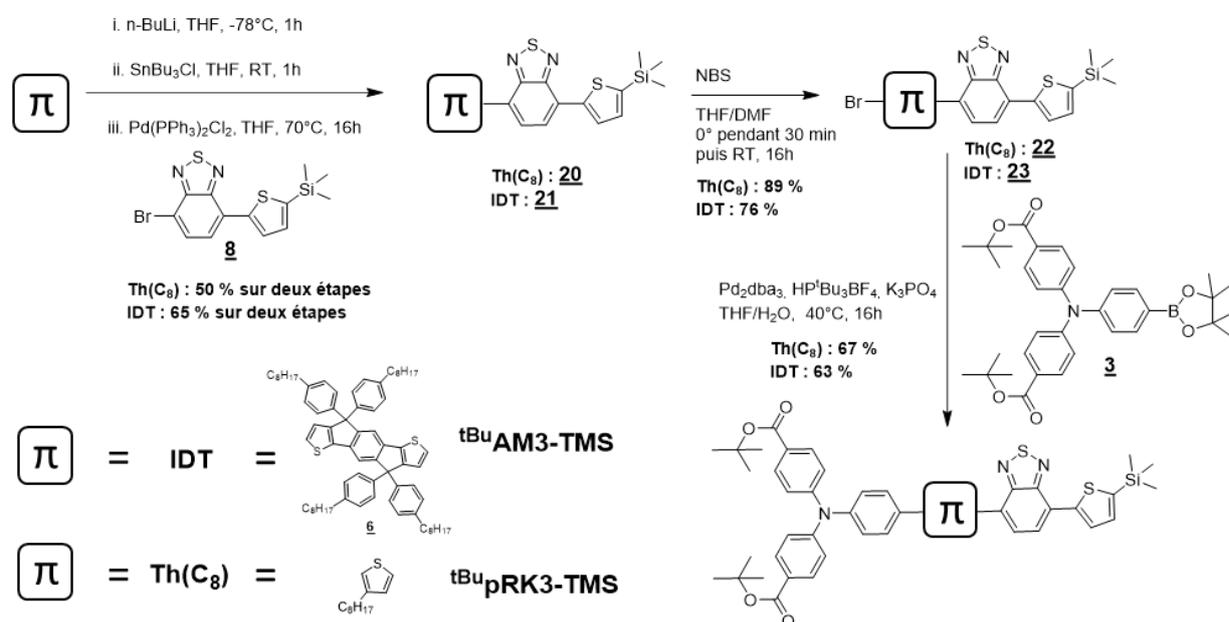


Figure 2.22 : Voies de synthèse de **^tBuAM3-TMS** et **^tBupRK3-TMS**.

Les structures moléculaires sont analysées par RMN du proton et du carbone (voir annexe A6 et A8). Le signal à 0,39 ppm correspond bien aux neuf protons du groupement TMS. Il est également possible de trouver les signaux des deux protons du thiophène de l'accepteur à 8,18 ppm et 7,38 ppm pour **^tBuAM3-TMS**, et à 8,15 ppm et 7,34 ppm pour **^tBupRK3-TMS**, intégrant tous pour un proton. Il s'agit de doublets avec une constante de couplage de J = 3,5 Hz, caractéristique d'un couplage entre les positions 3 et 4 d'un thiophène. Les analyses de spectrométrie de masse réalisées sur ces composés concordent avec les structures des colorants **^tBuAM3-TMS** et **^tBupRK3-TMS** (voir partie expérimentale).

4. Caractérisations optoélectroniques

Les colorants ^{tBu}AM1, ^{tBu}AM2, ^{tBu}AM3-TMS, ^{tBu}pRK1 et ^{tBu}pRK3-TMS, ont été synthétisés et leur structure confirmée par RMN du proton et du carbone ainsi que par spectrométrie de masse. Les propriétés optoélectroniques restent à être déterminées, notamment les spectres d'absorption et d'émission des composés ainsi que leurs coefficients d'extinction molaire. Ces informations donneront une idée de l'efficacité avec laquelle les colorants absorbent la lumière visible. Enfin, les potentiels d'oxydation et de réduction de chaque colorant seront déterminés par voltampérométrie cyclique. Ces informations sont importantes afin de déterminer expérimentalement les niveaux énergétiques des colorants et ainsi, calculer la force motrice des différents transferts électroniques ayant lieu dans la future cellule photo-électrochimique.

4.1. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption des colorants ont été enregistrés dans le dichlorométhane à 25 °C, à des concentrations comprises entre 5 et 25 µM. De ces spectres sont déterminés les longueurs d'ondes des maxima d'absorption, qui sont au nombre de deux, ainsi que les coefficients d'extinction molaires. Le premier pic d'absorption, autour de 400 nm est noté $\lambda_{\pi-\pi^*}$. Le second, autour des 500 nm, correspond à la bande ICT (Internal charge transfert) due à la structure push-pull des colorants et sera noté λ_{ICT} . Les coefficients d'extinction molaire sont calculés grâce à la loi de Beer-Lambert (voir partie expérimentale pour plus de détails). Les spectres d'émission ont également été enregistrés dans le dichlorométhane à 25 °C. Pour chaque colorant, la longueur d'onde d'excitation utilisée est λ_{ICT} , préalablement déterminée par mesure du spectre d'absorption.

Les spectres UV-Vis et d'émission de chaque colorant sont présentés en figure 2.23 et les grandeurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 2.1. En premier lieu, nous pouvons noter que les spectres de ^{tBu}AM1 et de ^{tBu}AM2 sont quasiment identiques, ce qui était attendu étant donné la faible différence entre leur structure. Ceci dit, ce sont ces deux colorants qui possèdent les plus grands coefficients d'extinction molaire pour la bande ICT (54 000 mol.L⁻¹.cm⁻¹). Deuxièmement, en ce qui concerne ^{tBu}AM3-TMS, il y a un très léger décalage bathochrome du spectre d'absorption d'environ 10 nm par rapport à ^{tBu}AM1. Cependant, les coefficients d'extinction molaire sont un peu moins importants, juste au-dessus des 40 000 mol.L⁻¹.cm⁻¹, ce qui reste néanmoins assez élevé. Pour la série ^{tBu}pRK, un décalage hypsochrome plus important, d'environ 50-60 nm, est observé par rapport à la série ^{tBu}AM. Ce décalage est en accord avec les calculs DFT qui prédisaient une transition HOMO-LUMO plus grande pour la série ^{tBu}pRK, donc des photons absorbés plus énergétiques, donc un spectre

d'absorption décalé vers le bleu. En ce qui concerne les coefficients d'extinction molaire, ceux de la bande ICT sont relativement moyens mais toujours supérieurs à $20\,000\text{ mol.L}^{-1}\text{.cm}^{-1}$. Enfin, ceux de la bande $\pi\text{-}\pi^*$ sont plus importants ($> 60\,000\text{ mol.L}^{-1}\text{.cm}^{-1}$), cependant, la fenêtre d'irradiation des tests photo-électrochimiques se situe entre 400 et 800 nm, ce qui rend cette bande inutilisable dans le cas de la série **pRK**. Par contre, la série **AM**, grâce à l'incorporation de l'unité IDT comme espaceur π -conjugué, devrait être plus efficace pour l'absorption de photons dans le visible.

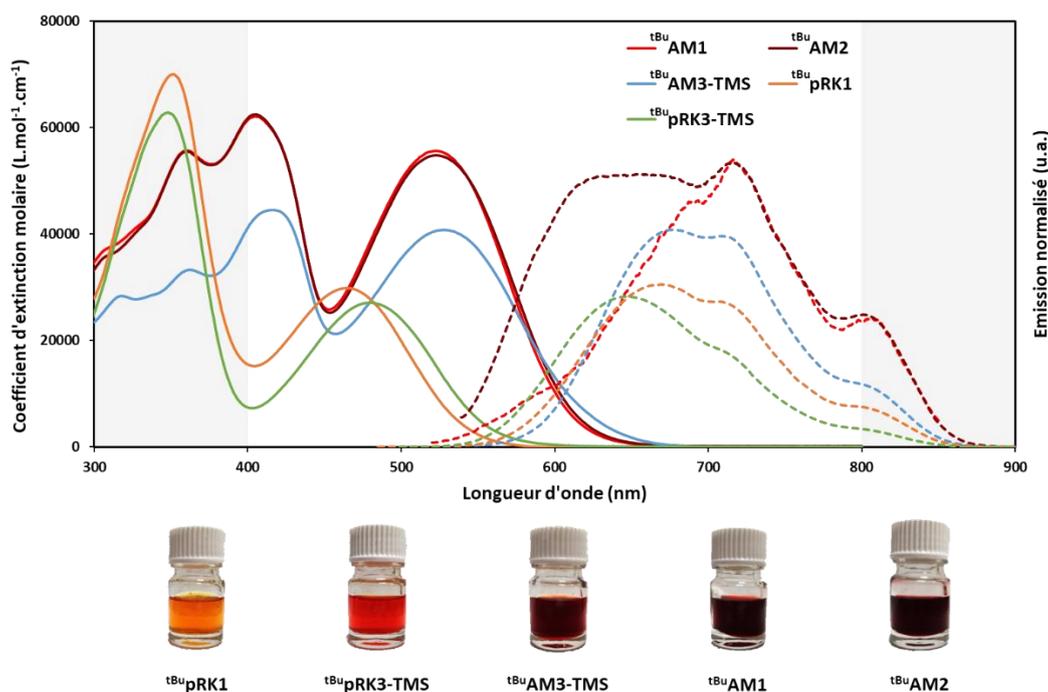


Figure 2.23 : Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des colorants enregistrés dans le DCM à 25°C, et photographies des colorants dissous dans le dichlorométhane.

Le croisement des spectres d'absorption et d'émission permet de déterminer une longueur d'onde notée λ_{0-0} permettant de déterminer le band gap optique, notée E_{0-0} , des composés. Comparé aux valeurs théoriques calculées par DFT, la même tendance est retrouvée, c'est-à-dire, un band gap plus grand pour la série **pRK**. Seul le spectre d'émission de **tBuAM2** semble différent entre les longueurs d'ondes allant de 500 à 700 nm. Ce dernier possédant quasiment la même structure que **tBuAM1**, les spectres d'absorption devraient être très similaires. Ici, le λ_{0-0} de **tBuAM2** semble trop bas par rapport à celui de **tBuAM1**. Il est probable qu'un problème ait été rencontré lors de l'acquisition du spectre. De ce fait, le λ_{0-0} de **tBuAM2** sera considéré égale à celui de **tBuAM1** dans la suite du manuscrit.

Colorant	$\lambda_{\pi-\pi^*}$ (nm)	$\epsilon_{\pi-\pi^*}$ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{ICT} (nm)	ϵ_{ICT} (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{0-0} (nm)	E_{0-0} (eV)
tBuAM1	404	60 500	523	54 000	598	2,07
tBuAM2	405	61 100	524	53 400	N.D.*	N.D.*
tBuAM3-TMS	416	44 600	528	40 800	607	2,04
tBupRK1	351	71 800	465	30 600	560	2,21
tBupRK3-TMS	348	64 600	479	28 300	561	2,21

Tableau 2.1 : Résumé des caractéristiques optiques des colorants avec $E_{0-0} = 1241 / \lambda_{0-0}$. *Problème lors de l'acquisition du spectre, ces valeurs seront considérées égales à celles de **tBuAM1**.

La base du projet de thèse et de notre réflexion s'est faite à partir des colorants **T1** et **T2R** publiés par le groupe^{83,87}, dont les structures et les propriétés optiques sont rappelées dans la figure 2.24 ci-dessous.

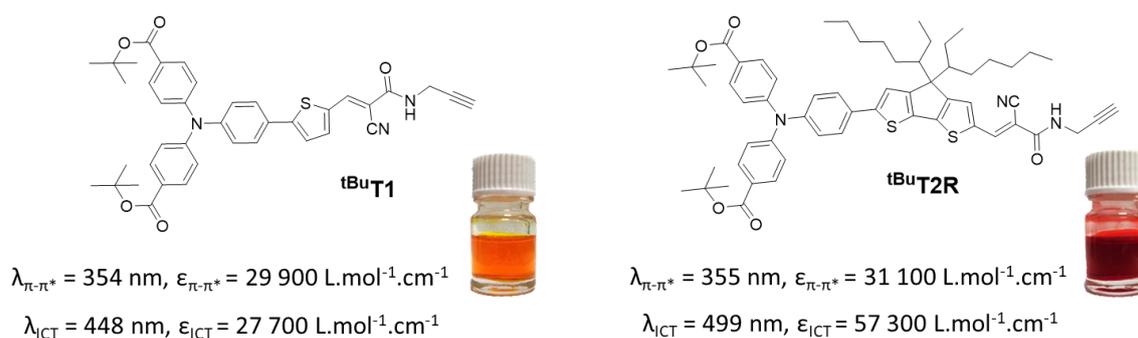


Figure 2.24 : Structures et propriétés optiques des colorants **tBuT1**⁸⁷ et **tBuT2R**⁸³.

Les caractérisations optiques des colorants nous permettent d'en tirer deux informations :

- La comparaison de la bande d'absorption liée à la transition $\pi-\pi^*$ des colorants **tBuT1**, **tBuT2R** et de la série **tBupRK** mène à penser que l'introduction du groupement BDT dans la structure du colorant permet de doubler le coefficient d'extinction molaire associé à cette transition $\pi-\pi^*$ (de 30 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 60 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹).
- En comparant les séries **tBuAM** et **tBupRK**, le remplacement du thiophène par un espaceur π -conjugué IDT, plus étendu, permet, d'une part, un décalage bathochrome des bandes d'absorption $\pi-\pi^*$ et ICT d'environ 50-60 nm. D'autre part, l'espaceur π -conjugué IDT permet de doubler le coefficient d'extinction molaire associé à la transition ICT (de 30 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 55 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹).

4.2. Propriétés électrochimiques

Les différents potentiels d'oxydation et de réduction des colorants sont déterminés par voltampérométrie cyclique (voir protocole détaillé en partie expérimentale). Les potentiels d'oxydation et de réduction de chaque colorant sont résumés dans le tableau 2.2 ci-après. Pour la détermination de ces potentiels, la méthode des tangentes est utilisée à chaque fois.

Colorant	Dye/Dye ⁻	Dye ⁺ /Dye	Dye ²⁺ /Dye ⁺
	V vs Fc ⁺⁰ (V vs NHE)	V vs Fc ⁺⁰ (V vs NHE)	V vs Fc ⁺⁰ (V vs NHE)
^tBuAM1	-1,57 (-1,03)	0,30 (0,84)	0,55 (1,09)
^tBuAM2	-1,48 (-0,94)	0,37 (0,91)	0,52 (1,06)
^tBuAM3-TMS	-1,76 (-1,22)	0,24 (0,78)	0,47 (1,01)
^tBupRK1	-1,75 (-1,21)	0,45 (0,99)	0,79 (1,33)
^tBupRK3-TMS	-1,78 (-1,24)	0,41 (0,95)	0,70 (1,24)

Tableau 2.2 : Potentiels d'oxydation et de réduction des colorants mesurés par voltampérométrie cyclique dans une solution de nBu₄PF₆ 0,1 M dans le DCM à 25 °C avec le couple Fc⁺⁰ comme standard interne avec une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹. La conversion des potentiels de Fc⁺⁰ à NHE a été réalisée suivant E⁰(Fc⁺⁰) = 0,54 V vs NHE in DCM⁸³.

En ce qui concerne la partie anodique, deux signaux sont observés pour tous les colorants. Le premier est dû à l'oxydation de la triphénylamine et le second est attribué à l'oxydation de l'espaceur π -conjugué. Pour toutes les structures moléculaires, la première oxydation intervient après 0,46 V vs NHE, rendant l'injection de trou dans la bande de valence du NiO thermodynamiquement possible. Pour la partie cathodique, régie par le groupement électro-attracteur, une vague de réduction est observé pour chaque colorant. Ce pic est localisé aux alentours de -1,00 V vs NHE pour **^tBuAM1** et **^tBuAM2**, portant le groupement électro-attracteur cyanoacrylamide et aux alentours de -1.20 V vs NHE pour **^tBupRK3-TMS** et **^tBuAM3** portant le BTD-thiophène comme groupement électro-attracteur. Étonnamment, la vague de réduction de **^tBupRK1** se situe également à -1,21 V vs NHE, alors que ce dernier porte le groupement électro-attracteur cyanoacrylamide. Excepté ce colorant, la voltampérométrie cyclique confirme les tendances calculées par DFT. Le changement du groupement électro-attracteur BTD-cyanoacrylamide pour l'accepteur BTD-thiophène entraîne une baisse du potentiel de réduction des colorants d'environ 0,20 V.

Enfin, il faut garder en tête les valeurs de la bande de valence du NiO qui est de 0,46 V vs NHE à pH 5,5¹¹⁷ et la valeur du potentiel du couple redox Co(II)/Co(I) des catalyseurs **Co**, **Cat1** et **Co(bapbpy)** qui

sont de -0,46 V vs NHE⁸⁷, -0,51 V vs NHE⁸³ et -0,80 V vs NHE¹⁴⁶ respectivement. Comme présenté dans la figure 2.25, le potentiel de réduction de tous les colorants se situent au-dessus du couple rédox Co(II)/Co(I) des différents catalyseurs. Cette exigence thermodynamique étant respectée, la production d'hydrogène dans ces systèmes DS-PEC est donc possible. L'étude des performances photo-électrochimiques de ces colorants va pouvoir débiter, elle sera présentée dans le prochain chapitre.

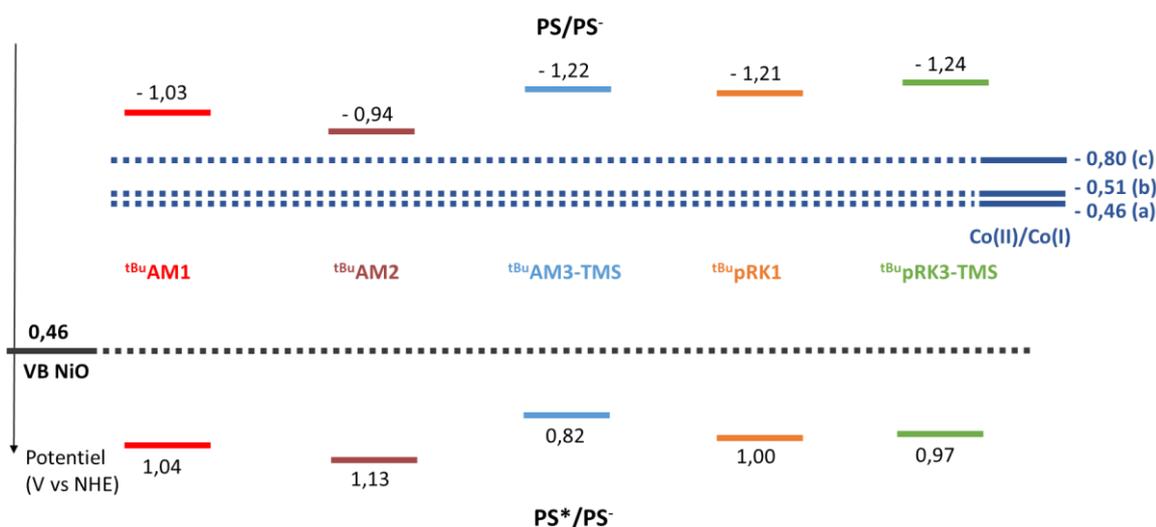


Figure 2.25 : Diagramme énergétique des potentiels d'oxydation ($E(PS^*/PS) = E(PS/PS) + E_{00}$) et de réduction des colorants pour la production d'hydrogène par DS-PEC. Positions énergétiques de la bande de valence du NiO¹¹⁷ ainsi que du couple redox Co(II)/Co(I) pour les complexes de cobalt (a) Co⁸⁷, (b) Cat1⁸³ et (c) Co(bapbpy)¹⁴⁶ tirées de la littérature.

5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la conception de cinq nouvelles structures de colorants a été réfléchi autour d'un cahier des charges assez strict dans le but d'optimiser leurs propriétés optoélectroniques et ainsi d'améliorer leurs performances photo-électrocatalytiques. Pour cela, les travaux précédemment réalisés dans le domaine des cellules solaires à colorants (DSSC) ont été une grande source d'inspiration, grâce notamment à la grande connaissance des relations structure/propriétés et propriétés/performances acquise au cours des trente dernières années. Cette conception a été supportée par des calculs théoriques de DFT ayant été réalisés pour obtenir de premières informations sur le positionnement spatial et énergétique des orbitales frontières des colorants. Ensuite, cinq de ces colorants ont été synthétisés *via* des voies de synthèse les plus convergentes possibles. Des difficultés de synthèse ont été rencontrées ce qui a conduit à la mise en place de voies de synthèse alternatives et à des optimisations de conditions réactionnelles pour certaines étapes de synthèse. Une fois obtenus, les propriétés optoélectroniques de ces nouveaux colorants ont alors été

caractérisées. L'efficacité d'absorption des photons du domaine du visible de ces nouveaux colorants s'avère globalement supérieure aux colorants de première génération **T1** et **T2R**, notamment avec des coefficients d'absorption molaire π - π^* deux fois plus importants. De plus, les expériences de voltampérométrie cyclique ont permis de vérifier que les colorants respectent les conditions thermodynamiques requises pour initier la production d'hydrogène dans des applications DS-PECs.

**Chapitre 3 : Évaluation des performances
photovoltaïques et photo-
électrochimiques des colorants push-pull**

Le chapitre précédent a présenté la conception des structures moléculaires et la synthèse des colorants ^{tBu}AM1, ^{tBu}AM2, ^{tBu}AM3-TMS, ^{tBu}pRK1 et ^{tBu}pRK3-TMS. Leurs propriétés optiques et électrochimiques ont été caractérisées, ce qui a permis de mettre en évidence une meilleure absorption des photons du domaine du visible par rapport aux structures moléculaires précédemment synthétisées et étudiées dans le groupe SolHyCat^{83,87}. Ce chapitre sera dédié à l'évaluation des performances de ces nouvelles structures, d'abord au travers d'une étude en p-DSSC menée en collaboration avec le groupe du Dr. F. Odobel au laboratoire CEISAM à Nantes. Puis, dans un deuxième temps, nous étudierons les performances des colorants pour la production photo-électrochimique d'hydrogène. Pour cette première étude de production d'hydrogène, le catalyseur sera dissous en solution, cette méthode étant la plus simple et rapide à mettre en place. Ces deux études nous permettront d'avoir une première idée sur le comportement des différentes structures de colorants conçues, et de sélectionner les plus prometteuses en vue de la synthèse de dyades moléculaires complètes. Mais avant de se lancer dans ces études, il est nécessaire de présenter les électrodes avec lesquelles les différents dispositifs (p-DSSC et DS-PEC) seront réalisés. Ces électrodes de NiO sont une composante importante des systèmes étudiés dans ce projet de thèse, leur préparation et leur caractérisation se doivent d'être détaillées. La majeure partie des électrodes de NiO utilisées au cours de ces travaux de thèse ont été préparées au laboratoire selon un protocole mis au point dans l'équipe SolHyCat⁸⁷ et qui sera présenté au début de ce chapitre. En plus de la fabrication d'électrodes de NiO « standard », nous avons également pu réaliser une étude sur le dopage des électrodes de NiO avec du lithium. Cette étude sera présentée dans ce chapitre et complétée dans le chapitre suivant.

1. Préparation des électrodes mésoporeuses de NiO

Comme énoncé dans l'introduction de ce chapitre, la plupart des électrodes de NiO utilisées dans ce projet de thèse sont préparées au laboratoire de l'équipe SolHyCat. Cette préparation n'est pas automatisée, elle se fait « à la main » et nécessite donc un peu de pratique pour maîtriser le procédé et obtenir des lots d'électrodes similaires. Pour éviter au maximum les variations entre les électrodes, un protocole standardisé est suivi⁸⁷, permettant le suivi et la comparaison des résultats obtenus pour les différents systèmes étudiés. Ce protocole présenté ci-après est valable pour les électrodes utilisées en DS-PEC. Le même protocole est suivi pour les électrodes utilisées en p-DSSC avec quelques différences explicitées plus tard.

1.1. Préparation du film de NiO

Nous avons vu dans le premier chapitre que les électrodes sont constituées d'un verre conducteur à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (verre conducteur FTO), et que ce verre est recouvert d'un film de semi-conducteur de type p. Nous avons également vu que ce semi-conducteur est généralement une couche d'oxyde de nickel (NiO) mésoporeux ²⁸. Il existe plusieurs méthodes pour préparer ces films de NiO. Dans notre cas, toutes les électrodes fabriquées au laboratoire sont réalisées par dépôt par spin-coating d'une solution sol-gel de précurseur de NiO. La figure 3.1 présente les différentes étapes de la préparation des électrodes, le protocole détaillé est disponible en partie expérimentale. Concrètement, une solution contenant du chlorure de nickel(II) (NiCl₂) mélangé à un co-polymère triblock F108 dans de l'eau et de l'éthanol est préparée ³⁷. Après sonication de la solution pendant 16h, celle-ci, devenue verte, est centrifugée pendant 30 minutes, puis le surnageant est filtré à travers un filtre de porosité 0,45 µm. En parallèle, les lames de verre conducteur (4x2 cm²) sont nettoyées au savon, à l'eau puis à l'éthanol et enfin traitées à l'UV-ozone. La solution de précurseur est alors déposée par spin-coating sur les électrodes (3x2 cm²). Enfin, le film fraîchement déposé est recuit dans un four à 450 °C pendant 30 min pour former les particules de NiO ¹⁵². Trois couches supplémentaires seront déposées de la même façon afin d'obtenir des électrodes recouvertes d'un film de NiO dont l'épaisseur peut varier entre 700 et 1100 nm (figure 3.2 a)).

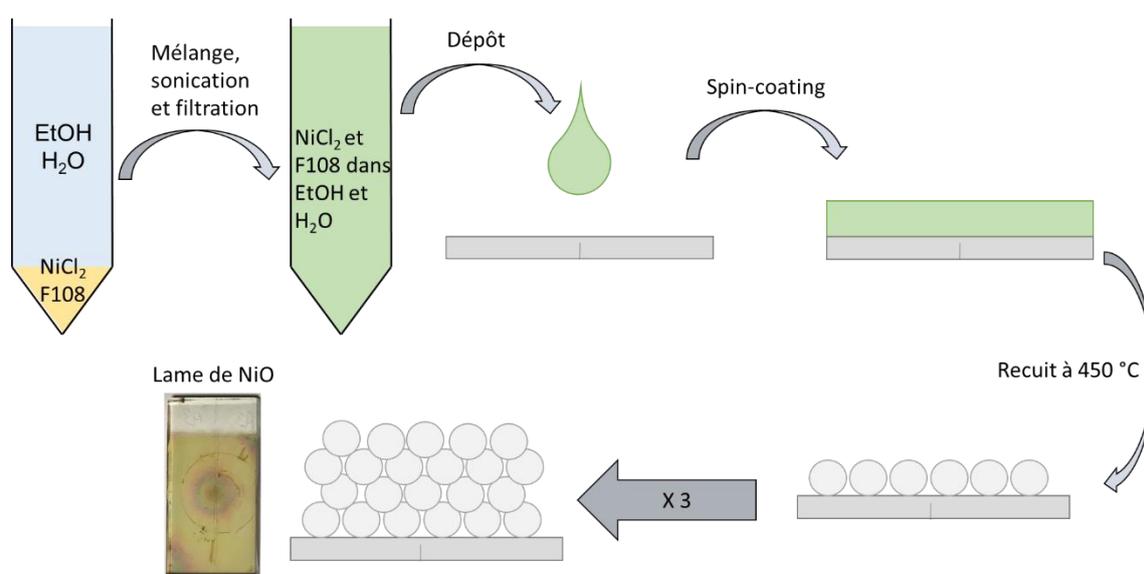


Figure 3.1 : Schéma de fabrication des électrodes de NiO.

En ce qui concerne les électrodes préparées pour les p-DSSCs quelques changements sont apportés. Le dépôt de la solution précurseur est réalisé sur des verres conducteurs TCO22-7/LI 7 ohm/sq de chez Solaronix. De plus, un cache est utilisé pour réaliser des films de NiO de 5 x 5 mm².

1.2. Caractérisation des films de NiO

Plusieurs paramètres peuvent impacter la qualité d'une électrode ainsi que les performances globales du dispositif étudié. Tout d'abord, l'épaisseur du film de NiO. Plus le film de NiO est épais, plus le nombre de sites d'ancrage sera élevé. Il sera donc possible d'immobiliser un grand nombre de molécules actives. Cependant, la faible mobilité électronique dans le NiO ne permet pas aux charges de migrer rapidement à travers le film mésoporeux vers la couche d'ITO, ce qui augmente le risque de recombinaison de ces charges^{41,42}. De ce fait, plus un film de NiO est épais, plus les recombinaisons de charges seront importantes. Il est donc nécessaire de travailler avec des électrodes présentant des épaisseurs de NiO assez faibles pour éviter la recombinaison de charges tout en essayant d'optimiser la quantité de colorants greffés. En 2017, Elisabeth Gibson a reporté une épaisseur optimale pour les films de NiO se situant autour du micromètre¹⁵³. Le protocole standard utilisé dans le groupe SolHyCat permet, par la réalisation de quatre couches de NiO superposées, d'obtenir des électrodes de NiO d'une épaisseur comprise entre 750 et 1100 nm. L'épaisseur des films de NiO est mesurée au profilomètre ou au microscope électronique à balayage (MEB) (figure 3.2 a)). Le MEB nous permet également de mesurer la taille des particules de NiO formées à la surface de l'électrode (figure 3.2 b)). Ce dernier paramètre peut également influencer la quantité de greffage des molécules actives et donc les performances globales du dispositif étudié. En effet, plus les particules seront grosses, plus la surface spécifique du film de NiO diminue. Pour nos films, la taille des particules de NiO sont de l'ordre de 15-20 nm de diamètre (figure 3.2 b), ce qui correspond aux valeurs de la littérature¹⁵³.

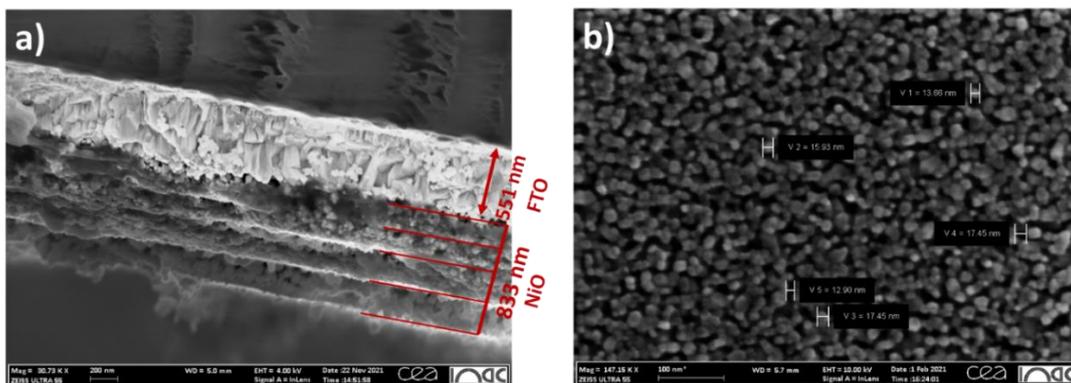


Figure 3.2 : Images MEB d'une électrode de NiO a) vue en coupe, b) vue de dessus.

Enfin, le dernier point à vérifier est l'homogénéité des films. L'homogénéité des films peut être vérifiée au MEB (figure 3.3 a)). Sur la figure, il est possible de distinguer les particules de NiO et l'homogénéité de la surface de l'électrode s'avère être bonne. Il est aussi possible de faire une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (energy dispersive X-ray = EDX) (figure 3.3 b)). Une analyse EDX, permet d'obtenir la composition élémentaire qualitative de manière facile et rapide sur de petites surfaces et de corrélérer cela à la morphologie de l'échantillon. Cette technique permet de sonder la composition d'un matériau jusqu'à une profondeur d'environ de 1 à 5 μm . En se concentrant sur les atomes de nickel et d'oxygène (respectivement en vert et en rouge sur la figure 3.3 b)), nous pouvons évaluer l'homogénéité de la répartition de ces derniers sur toutes la surface de l'électrode et ainsi, attester de l'uniformité de nos films de NiO.

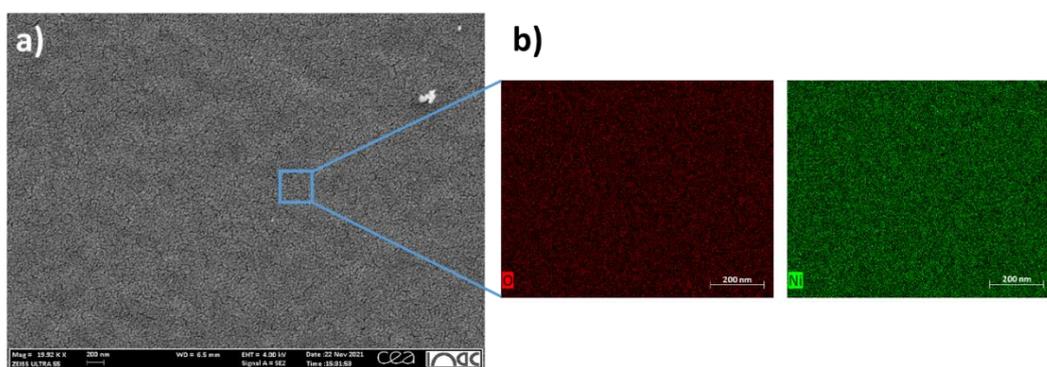


Figure 3.3 : Surface du film de NiO vue a) au MEB et b) par analyse EDX (rouge pour l'oxygène et vert pour le nickel).

1.3. Dopage de films de NiO par le lithium

Au cours du premier chapitre du manuscrit, le NiO a été décrit comme étant un semi-conducteur possédant une très faible mobilité de charges, ce qui augmente les risques de recombinaisons parasites et altère le bon fonctionnement des dispositifs étudiés (DSSC et DS-PEC)^{41,42}. Egalement lors de ce premier chapitre, nous avons évoqué la possibilité d'améliorer la mobilité par le biais d'un dopage du NiO au lithium. En effet, plusieurs études menées sur ce dopage montrent que l'insertion de lithium augmente la conductivité électronique du NiO^{54,154}. Dans le cadre de ces travaux de thèse, il pourrait être pertinent d'étudier l'effet du dopage du NiO sur les performances des dispositifs, à la fois en p-DSSC et en DS-PEC. La préparation et l'étude des électrodes de NiO dopées au lithium a été en partie réalisée par un étudiant ERASMUS de M2, Maximilian Brochnow que j'ai encadré durant son stage. Les électrodes de NiO dopées au lithium sont préparées en suivant le même protocole que pour les électrodes de NiO classiques. Le seul changement provient de la composition de la solution de précurseur dans laquelle quelques gouttes d'une solution de chlorure de lithium (LiCl) concentrée à 8 M dans de l'eau déionisée sont ajoutées avant sonication. Le volume de la solution

concentrée de LiCl ajoutée est calculé pour obtenir des solutions contenant 0,7, 1,5, 3 et 7,5 % molaire de lithium par rapport au nickel. Après dépôt par spin-coating de la solution et recuit, nous obtenons des électrodes de NiO dopées au lithium à 0,7, 1,5 et 3 %. Les électrodes dopées à 7,5 % n'ont pu être obtenue avec une qualité suffisante pour une utilisation en dispositifs car les lames délaminent lors de la calcination de la deuxième couche et sont donc inutilisables.

1.4. Caractérisations des films de NiO dopés au lithium

Dans un premier temps, nous avons cherché à savoir si le lithium était bien intégré dans le film. Pour cela, des analyses par spectrométrie de photoélectrons X (X-ray photoelectrons spectroscopy = XPS) ont été réalisées sur nos différents films afin de prouver la présence du lithium (figure 3.4). Cependant, l'appareil possède une limite de détection relativement haute et aucun signal correspondant au lithium n'a pu être observé. Cependant, un léger décalage est observé pour le nickel lorsque les électrodes sont dopées (traces orange, verte et bleue de la figure 3.4). Ce décalage est peut-être dû à l'insertion d'atomes de lithium dans le matériau.

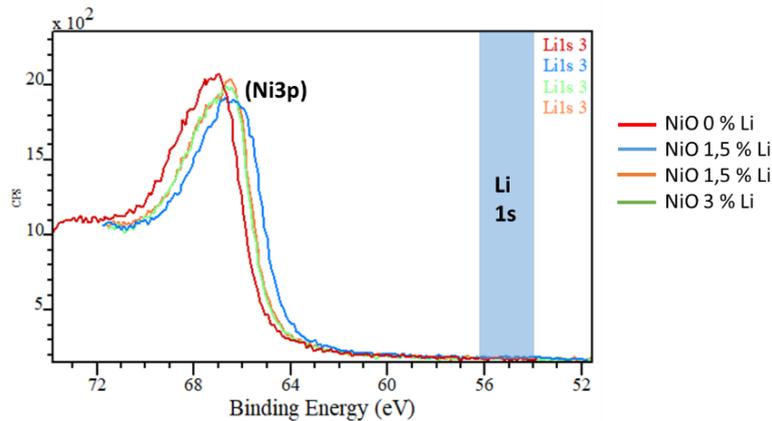


Figure 3.4 : Mesures XPS sur des électrodes de NiO non-dopée (trace rouge), dopées à 1,5% (traces bleue et orange) et à 3% (trace verte).

Une deuxième technique utilisée est la diffraction des rayons X (DRX) sur film. L'insertion d'atomes de lithium peut conduire à un changement de structure du matériau, potentiellement détectable par DRX (figure 3.5). Par comparaison avec un verre FTO simple (trace noire), les pics enregistrés à 39,3° et à 44,1° correspondent au verre FTO, et tous les échantillons présentent ces signaux. Le pic à 43,5°, quant à lui, est caractéristique du NiO en DRX ¹⁵⁵. A nouveau, tous les échantillons, le film de NiO non-dopé (trace rouge) et les films de NiO dopés au lithium (trace bleue foncée, verte et orange) présentent ce signal. Seul le film dopé à 7,5 % ne possède pas ce pic à 43,5°.

Comme indiqué préalablement, les films de NiO dopés à 7,5 % s'écaillent lors de la calcination de la deuxième couche, l'analyse a donc été réalisée sur un film ne possédant qu'une seule couche. La disparition du pic à 43,5° pourrait être l'explication du décollement des films hautement dopés. En attendant, aucune preuve directe de la présence de lithium dans le matériau n'a pu être donnée, ce qui est le cas pour plusieurs exemples de la littérature ¹⁵⁶⁻¹⁵⁸.

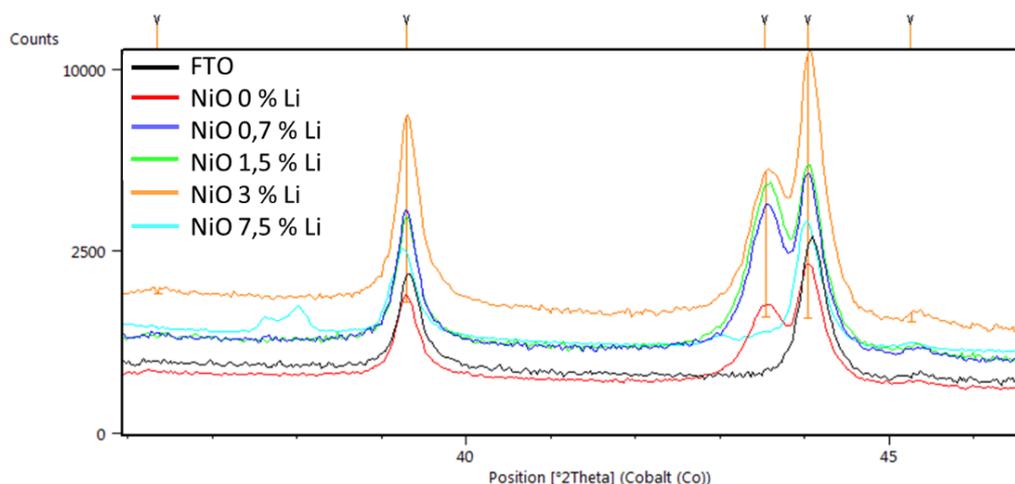
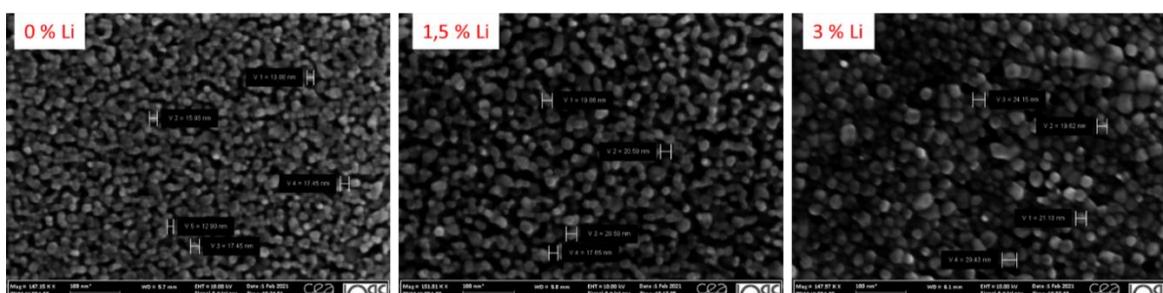


Figure 3.5 : Mesures DRX sur un verre FTO et sur des films de NiO non-dopés et dopés à 0,7, 1,5, 3 et 7,5 %.

Cela ne veut cependant pas dire que le lithium n'est pas présent dans le film. Nous allons donc essayer de trouver des preuves indirectes de la présence du lithium dans les films de NiO dopés. Commençons donc par contrôler la morphologie des électrodes de NiO dopées au MEB (figure 3.6).



Pourcentage de dopage au lithium	0 %	1,5 %	3 %
Mesure 1	15,9	19,9	24,2
Mesure 2	13,7	20,6	19,6
Mesure 3	17,5	20,6	21,1
Mesure 4	12,9	17,7	29,4
Taille de particule moyenne (nm)	15,0 ± 2,2	19,7 ± 1,4	23,6 ± 4,3

Figure 3.6 : Images MEB de films de NiO dopés et non-dopé et tableau de mesure de la taille des particules de NiO.

Une première observation est que plus le dopage est important, plus la taille des particules grossit. En effet, sans dopage, les particules ont une taille moyenne de 15,0 nm. Ce chiffre augmente avec la quantité de lithium ajouté, 19,7 nm pour un dopage à 1,5 % et 23,6 nm pour un dopage à 3 %. Cette variation de taille de particules est un premier indice sur un changement de composition des particules dans le film de NiO. Cependant, cette tendance semble aller à l'encontre de la littérature où la taille des particules de NiO dopées au lithium est plus petite que pour les particules de NiO non dopées (12 nm contre 21 nm) ¹⁵³. Pour le moment, des tailles de particules allant jusqu'à 16 nm ont été reportées pour du NiO dopé au lithium ¹⁵².

Enfin, il convient de vérifier si la conductivité du film est améliorée ou non avec le dopage du NiO au lithium. Les mesures de conductivité sont réalisées avec une sonde quatre pointes sur différentes électrodes et à plusieurs reprises pour chacune d'elles. La répétabilité de la mesure est relativement difficile à avoir car le film de NiO est une couche mésoporeuse, qui peut plus ou moins se déformer sous la pression appliquée par l'appareil. Néanmoins, après plusieurs tentatives, j'ai obtenu une série de mesures qui semblent être répétables et qui permettent de dégager une tendance claire. Elles sont résumées dans le tableau 3.1. Comme indiqué dans la littérature ^{54,154}, la conductivité électronique du matériau augmente avec le taux de dopage au lithium des films de NiO, passant de 3,6 S.cm⁻¹ sans dopage, à 23 S.cm⁻¹ pour un dopage à 1,5 % et allant jusqu'à 58 S.cm⁻¹ pour un dopage à 3 %.

Pourcentage de dopage au lithium	0 %	0,7 %	1,5 %	3 %
Mesure 1	1,7	4,3	24,1	32,3
Mesure 2	8,1	14,1	26,9	54,8
Mesure 3	2,4	13,5	15,4	52,3
Mesure 4	3,1	17,9	23,9	61,0
Mesure 5	2,7	5,0	27,2	89,1
Conductivité moyenne (S.m ⁻¹)	3,6 ± 2,6	10,9 ± 6,0	23,5 ± 4,8	57,9 ± 20,5

Tableau 3.1 : Mesure de conductivité de films de NiO en fonction de leur dopage au lithium.

Le dopage des films de NiO au lithium semble donc bien avoir fonctionné. Bien qu'aucune preuve directe flagrante de la présence d'atomes de lithium dans le film n'ait pu être donnée, les changements de la taille des particules et surtout l'augmentation de la conductivité électronique des films laissent à penser que le lithium est bel et bien présent dans le matériau. Le dopage au lithium a donc deux effets dont celui d'augmenter la taille des particules. Cependant nous savons que plus les particules sont grosses, moins il y a de sites d'accroche pour les molécules de colorant, ce qui devrait diminuer la quantité de colorants à la surface de l'électrode. Cette hypothèse sera vérifiée en mesurant

la quantité de colorant greffé à la surface d'électrodes de NiO plus ou moins dopées un peu plus tard dans le chapitre. D'un autre côté, il a été observé que le dopage au lithium augmente la conductivité électronique du NiO, ce qui est son point faible le plus important. Cela permettrait de réduire les recombinaisons parasites et ainsi, augmenter les performances globales des dispositifs. Il y a donc un compromis à faire entre taille de particules et conductivité. Pour la suite de l'étude sur le dopage, il a été choisi de ne travailler qu'avec les électrodes de NiO dopées à 1,5 % au lithium.

1.5. Sensibilisation des films de NiO

Maintenant que les électrodes de NiO sont fabriquées, il reste à les sensibiliser avec les molécules actives. L'ancrage du colorant à la surface du film se fait de façon covalente par une réaction d'estérification entre les groupements hydroxyles (-OH) présents à la surface du NiO et les acides carboxyliques présents sur les colorants.

1.5.1. Hydrolyse des fonctions d'ancrage esters

Dans le but de sensibiliser les électrodes de NiO, il est nécessaire d'hydrolyser les esters *tert*-butyliques des colorants en acides carboxyliques. Pour cela, 50 équivalents d'acide trifluoroacétique sont ajoutés dans une solution du colorant dans le dichlorométhane. La solution est agitée à température ambiante et la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince de silice jusqu'à hydrolyse complète du diester (environ 4-5h) (figure 3.7). A noter que pour ^{tbu}**PRK3-TMS** et ^{tbu}**AM3-TMS**, le groupement TMS est également déprotégé dans ces conditions acides. L'obtention des acides carboxyliques est confirmée par analyse RMN du proton (voir annexe A3, A5, A7 et A9). En effet, les protons des esters *tert*-butyliques, intégrant pour 18, sortent normalement à 1,65 ppm, avec des protons des chaînes alkyles de l'espaceur π -conjugué (protons **b** dans la figure 3.7 haut). Après hydrolyse, ce signal n'intègre plus que pour 8 protons pour **AM2** et **AM3** (protons **b** figure 3.7 bas), et pour 2 protons pour **PRK1** et **PRK3** (en annexe A5 et A9). Par ailleurs, le signal correspondant au TMS à 0,45 ppm, intégrant pour 9 protons (protons **e** dans la figure 3.7 haut), disparaît après hydrolyse pour **AM3** (figure 3.7 bas) et **PRK3**. Les colorants sont donc prêts à être immobilisés à la surface de l'électrode.

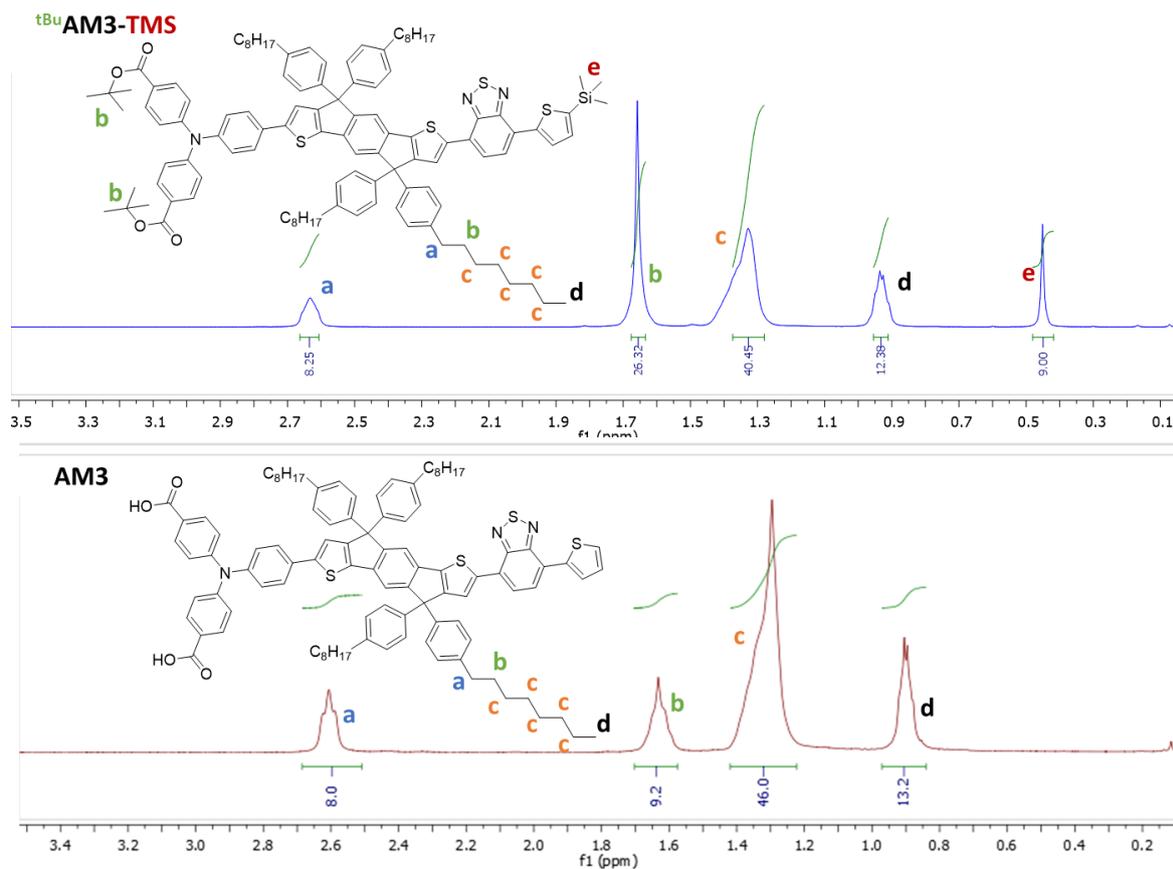


Figure 3.7 : RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) avant (haut) et après (bas) hydrolyse.

1.5.2. Sensibilisation des électrodes

La figure 3.8 présente le protocole de sensibilisation des électrodes dans un bain contenant le colorant dissous à 0,5 mM dans une solution de chloroforme pendant 18h. A la sortie du bain, les électrodes, alors colorées, sont lavées avec du chloroforme puis de l'éthanol afin d'enlever toutes molécules physisorbées. Elles sont ensuite séchées sous air comprimé. Les électrodes sont ensuite coupées en deux suivant la longueur afin d'obtenir deux lames de 4 x 1 cm². Ces deux lames sont considérées comme étant similaires, ayant subi le même dépôt de NiO et la même sensibilisation dans le bain de colorant. L'une est utilisée pour le test photo-électrochimique de production d'hydrogène et la seconde est utilisée pour la détermination de la quantité de molécules actives greffées à la surface du film.

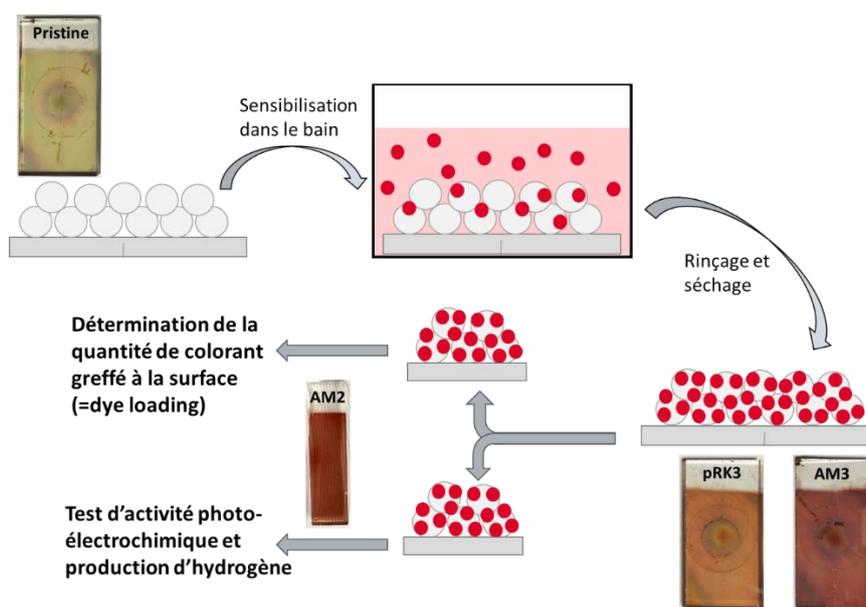


Figure 3.8 : Schéma du protocole de sensibilisation des électrodes de NiO.

Concernant les électrodes utilisées en p-DSSC, elles sont également placées dans un bain de sensibilisation pendant 18h, puis rincées et séchées. La seule différence est qu'elles ne sont pas découpées en deux mais directement utilisées pour la fabrication des cellules DSSC comme indiqué dans la figure 3.10.

1.5.3. Détermination de la concentration de surface en colorant

La détermination de la quantité de molécules de colorant ancrées à la surface de l'électrode (ou « dye loading ») se fait par désorption et analyse spectroscopique. L'électrode est immergée dans 5 mL d'une solution à 0,1 M d'acide phénylphosphonique dans du tétrahydrofurane^{83,159}. Cet acide va désorber le colorant de la surface de l'électrode et prendre sa place. La désorption est réalisée pendant quatre heures. La solution de désorption est ensuite analysée par absorption UV-Vis où les absorbances aux longueurs d'ondes $\lambda_{\pi-\pi^*}$ et λ_{CT} du colorant permettent de déterminer sa concentration grâce aux coefficients d'extinction molaires précédemment déterminés dans l'acide phénylphosphonique à 0,1 M dans le THF et ainsi, remonter à la concentration de surface pour le film considéré. Cette information est importante car permet de comparer précisément l'activité de différents colorants. Par ailleurs, il s'agit d'une donnée essentielle au calcul du TON pour les tests en DS-PEC. La quantité de colorant greffé à la surface d'une électrode peut varier en fonction de la structure du colorant, notamment par sa taille et sa solubilité dans le bain de sensibilisation. Dans notre cas, et cela sera discuté plus tard, les colorants **AM2** et **AM3** présentent en général une

concentration de surface 4 à 6 fois inférieure à celles des colorants **pRK1** et **pRK3** (tableau 3.6). Il est aussi fréquent d’observer des différences pour un même colorant entre différents lots d’électrodes de NiO, et ce, même malgré le respect strict du protocole de préparation des électrodes de NiO. Ces valeurs de concentration de surface sont prises en compte dans la plupart des interprétations de mesure d’activité, notamment dans les parties 3.3 et 3.4 de ce chapitre.

Pour vérifier l’hypothèse émise précédemment selon laquelle la taille des particules de NiO des films dopés et non-dopés peut influencer la quantité de colorant adsorbé, j’ai mesuré la quantité de colorant greffé sur les différents films de NiO. Pour cela, des mesures de dye loading en dupliqua ont été réalisées avec des films non-dopés, dopés à 0,7 % et dopés à 3 % en lithium. Les résultats sont reportés en figure 3.9. Comme supposé, plus le dopage au lithium est important, moins il y a de molécules greffées à la surface de l’électrode, ce qui est en accord avec la taille supérieure des particules lorsque le NiO est fortement dopé.

Pourcentage de dopage au lithium	0 %	0,7 %	3 %
Mesure 1	5,7	4,7	2,0
Mesure 2	4,4	3,9	1,5
Quantité de colorant greffé (nmol.cm ⁻²)	5,0 ± 0,7	4,3 ± 0,4	1,8 ± 0,2

Figure 3.9 : Quantité de colorant greffé à la surface des électrodes en fonction du dopage au lithium.

2. Evaluation des performances photovoltaïques des colorants

Dans l’optique d’obtenir de premières caractérisations en dispositifs des colorants synthétisés lors du chapitre 2, une étude en p-DSSC a été menée en collaboration avec le groupe du Dr. Fabrice Odobel au laboratoire CEISAM à Nantes. Le premier exemple de dispositif DSSC de type p a été publié par He *et al.* en 1999¹⁶⁰. Comme présenté lors du chapitre 1, les p-DSSCs (photocathode et anode de platine (figure 1.1)) sont moins performantes que leur homologue de type n (photoanode et cathode de platine), notamment à cause du semi-conducteur de type p utilisé actuellement. Pour les p-DSSCs, les performances photovoltaïques des colorants de type push-pull avec un électrolyte à base d’iode se situent entre 0,02 et 0,2 %²². Dans cette étude, les colorants **AM2**, **AM3**, **pRK1** et **pRK3** ont été testés en conditions p-DSSC, utilisant des électrodes de NiO et un électrolyte organique contenant le médiateur redox I⁻/I₃⁻. Plusieurs conditions ont été testées pour, d’une part, maximiser leurs performances en p-DSSC et les comparer à la littérature, et, d’autre part, comprendre les différences d’activités mesurées en fonction de leurs structures.

2.1. Fabrication de la cellule photovoltaïque

Les différentes étapes de la fabrication des cellules p-DSSC sont présentées dans la figure 3.10. La première étape consiste à déposer une couche de NiO sur le verre conducteur et cela peut se faire de différentes façons. Pour cette étude, des électrodes de NiO provenant de différents fournisseurs, réalisées par différents procédés et différentes techniques de dépôt du NiO, ont été utilisées. En premier lieu, des électrodes commerciales achetées chez Dyenamo ont été utilisées. Pour ces électrodes, le dépôt du NiO sur le verre conducteur est réalisée par sérigraphie d'une pâte de NiO dont la formulation comporte de l'éthylcellulose et du terpinéol. Dans un deuxième temps, les électrodes fabriquées au CEISAM ont été testées. Pour ces électrodes, le dépôt de NiO est réalisé de la même façon que les électrodes commerciales ¹⁶¹. Enfin, les électrodes de NiO non-dopées et les électrodes de NiO dopées au lithium à 1,5 % réalisées au laboratoire par spin-coating ont également été testées afin d'étudier l'influence du dopage du NiO sur les performances en p-DSSC. La seconde étape consiste à immobiliser le colorant sur la couche d'oxyde. Pour cela, les électrodes sont plongées dans un bain d'imprégnation contenant une solution de colorant à 0,5 mM dans un mélange chloroforme/*tert*-butanol (1/1, v/v). Dans certains cas, qui seront discutés plus tard, il est possible d'ajouter de l'acide chénodésoxycholique (CDCA) à ce bain d'imprégnation. Après trempage 16h dans ce bain, les électrodes sont rincées au chloroforme puis à l'éthanol avant d'être séchées. L'électrode possède alors la couleur du colorant (images dans figure 3.10). L'étape suivante est la mise en place de la contre-électrode qui est une électrode de verre conducteur FTO préalablement recouverte de platine. Pour cela, une solution d'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6) dans de l'isopropanol est déposée sur des substrats FTO TEC 7 commerciaux provenant de chez Solaronix. Après activation du platine par calcination, les contre-électrodes sont maintenant prêtes à être utilisées. Les deux électrodes sont collées l'une à l'autre par du Surlyn (DuPont), un polymère thermoplastique de 25 μm d'épaisseur permettant de garder un espace entre l'oxyde de nickel et le platine. Cet espace est ensuite rempli avec l'électrolyte par injection de ce dernier dans un trou préalablement percé dans la contre-électrode. Ce trou est ensuite bouché pour assurer l'étanchéité de la cellule. Enfin, il reste à déposer une couche d'étain métallique sur les faces conductrices des deux électrodes qui servira de contact vers le circuit externe.

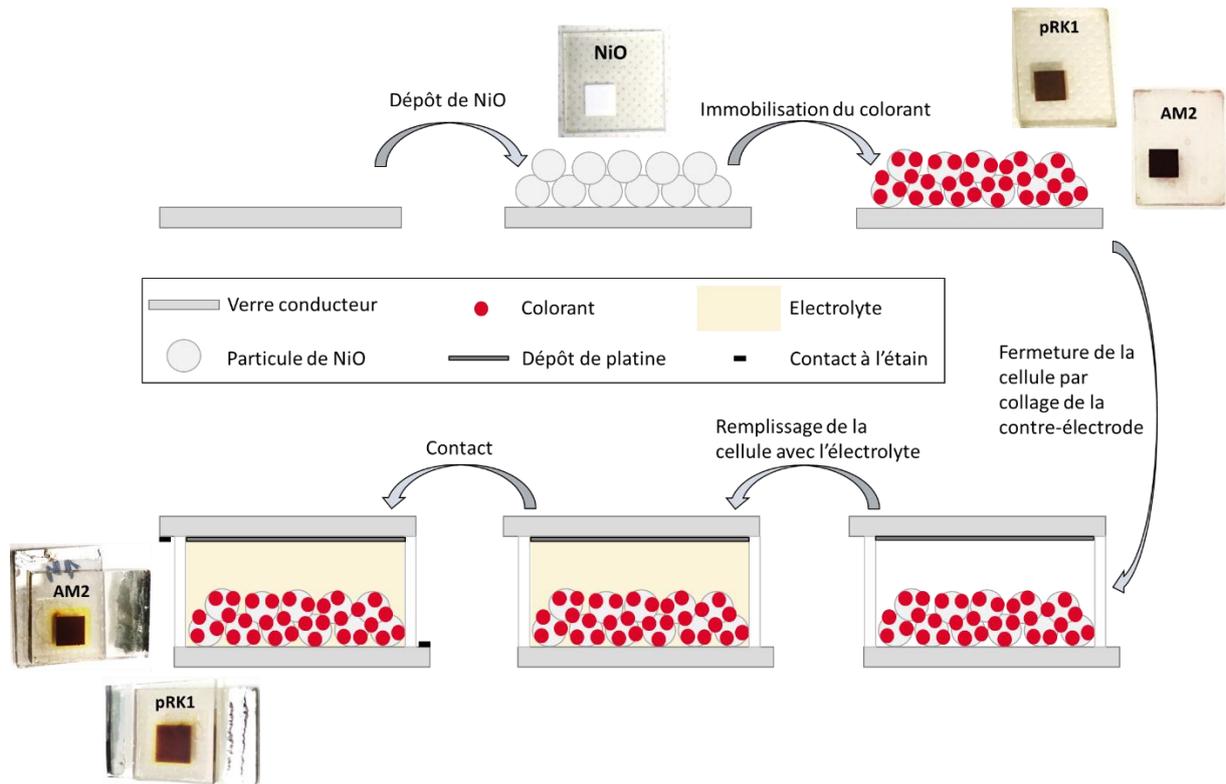


Figure 3.10 : Etapes de fabrication d'une cellule DSSC.

2.2. Valeurs caractéristiques

Comme pour les DS-PECs, les cellules solaires à colorants (DSSCs) sont aussi caractérisées par des paramètres électriques qui permettent de calculer des valeurs caractéristiques de performances qui sont au nombre de quatre (figure 3.11) :

La densité de courant en court-circuit : notée J_{sc} , correspond au courant photo-généré par unité de surface, elle représente le nombre et l'efficacité des transferts électroniques au sein de la cellule (l'injection des électrons de la bande de valence du semi-conducteur de type p dans l'orbitale HOMO du colorant, et la régénération du colorant au contact du couple médiateur redox).

La tension de circuit ouvert : notée V_{oc} , elle correspond à la tension à vide lorsque le circuit n'est connecté à aucune charge et donc qu'aucun courant électrique ne circule entre les bornes. Elle est définie par la différence de potentiel entre la bande de valence du semi-conducteur de type p et le potentiel du couple redox utilisé dans l'électrolyte.

Le facteur de forme : noté FF, il correspond au facteur d'idéalité de la cellule, il traduit les différentes pertes énergétiques dues à des résistances internes et/ou de potentielles recombinaisons de charge. Ce paramètre représente l'écart à l'idéalité des cellules.

L'efficacité de la cellule : notée PCE (Power Conversion Efficiency), elle représente l'efficacité avec laquelle l'énergie solaire est transformée en énergie électrique. Le PCE est calculé selon l'équation 3.1 suivante, où P_{in} est la puissance incidente, 1000 W.m^{-2} dans notre cas.

$$PCE = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad \text{Equation 3.1.}$$

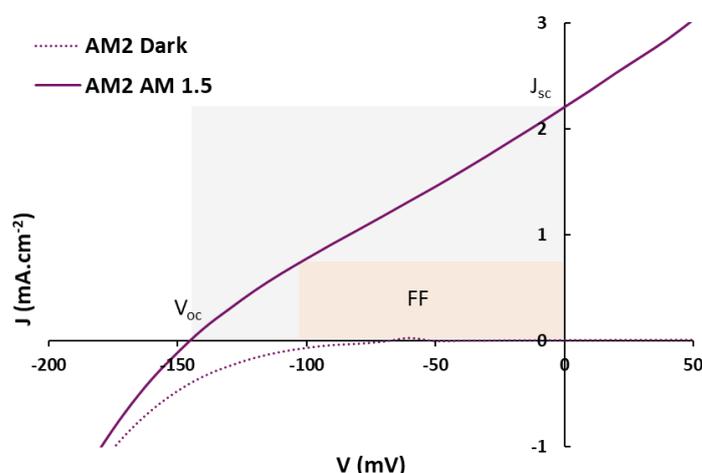


Figure 3.11 : Courbe intensité = f(potentiel) avec les différentes valeurs caractéristiques représentées.

Dans cette étude, les caractérisations p-DSSC se feront dans les conditions standard grâce à un simulateur solaire sous irradiation de 1 sun (= 1000 W.m^{-2}) avec un filtre AM1.5.

2.3. Influence de la composition de l'électrolyte

La première étude porte sur la composition de l'électrolyte. Pour cette étude, nous nous limiterons à deux électrolytes différents, basés tous les deux sur le couple redox I^-/I_3^- . La première composition (appelée « Libby »³²⁾ est communément utilisée, car rapide à préparer et conduisant à de bons résultats. Il s'agit d'un mélange d'iodure de lithium (LiI) à 1 M et de diiode (I_2) à 0,1 M dans l'acétonitrile. Le second électrolyte (appelé « Udo Bach »¹⁶²⁾ est un mélange plus complexe. Il s'agit d'une solution d'iodure de 3-butyl-1,2-diméthyl-1H-imidazolium à 0,6 M, de *tert*-butylpyridine à 0,5 M, de thiocyanate de guanidinium à 0,1 M et de diiode à 0,03 M dans l'acétonitrile. L'ajout d'additifs dans l'électrolyte permet de changer les propriétés de l'électrolyte, notamment sa viscosité ou son pH

¹⁶³. Cela change drastiquement le comportement des dispositifs avec des transferts électroniques plus ou moins accélérés ¹⁶³ et des décalages de la bande de valence du NiO ¹⁶⁴. L'électrolyte Udo Bach, avec l'ajout de ces additifs, montre de meilleures performances avec des colorants dont l'état excité possède un temps de vie relativement long. Dans un souci de temps, seules deux cellules (dupliqua) sont réalisées pour chaque test.

Toutes les mesures sont regroupées dans le tableau 3.2. La première observation concerne les colorants **AM2** et **pRK1**, portant l'accepteur BTD-cyanoacrylamide. Ces colorants possèdent des performances globalement plus élevées que les colorants **AM3** et **pRK3**, qui eux, ne possèdent pas le groupement électro-attracteur cyanoacrylamide. De plus, tous les colorants, **AM2**, **AM3**, **pRK1** et **pRK3** semblent montrer de meilleures performances dans l'électrolyte Udo Bach, notamment grâce à une V_{oc} plus de deux fois supérieure à celle obtenue avec l'électrolyte Libby. L'électrolyte Udo Bach étant plus approprié pour des colorants possédant une durée de vie de l'état excité plutôt longue, il est possible d'émettre l'hypothèse que les colorants étudiés possèdent un état excité ayant une grande durée de vie. Cette caractéristique est en général due à la bonne séparation spatiale des charges de l'état excité, caractéristique recherchée lors de la conception des structures moléculaires des colorants.

Composé	Electrode	Electrolyte	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
AM2	Dyename	Libby	1,31	59	29	0,022
			1,33	22	21	0,005
AM2	Dyename	Udo Bach	2,20	145	26	0,083
Problème de dépôt du Pt						
AM3	Dyename	Libby	0,63	53	30	0,010
			0,58	32	26	0,004
AM3	Dyename	Udo Bach	0,51	109	27	0,015
			0,47	106	28	0,014
pRK1	Dyename	Libby	1,87	50	27	0,025
			1,93	69	30	0,040
pRK1	Dyename	Udo Bach	1,51	136	27	0,056
			1,33	127	26	0,044
pRK3	Dyename	Libby	0,92	41	27	0,010
			0,67	48	28	0,009
pRK3	Dyename	Udo Bach	0,57	86	27	0,013
			0,60	93	27	0,015

Tableau 3.2 : Influence de l'électrolyte sur les performances des différents colorants étudiés.

2.4. Influence d'un co-adsorbant

L'acide chénodésoxycholique (CDCA), dont la structure est reportée en figure 3.12, est très utilisé en DSSC car il permet de réduire le phénomène d'agrégation par π -stacking lors de l'immobilisation du colorant sur l'électrode ¹⁶⁵. La formation des agrégats est délétère pour les performances DSSC puisqu'elle augmente le risque de recombinaisons électroniques et l'extinction de l'état excité du colorant ¹²⁹. Le CDCA est donc dissous dans le bain d'imprégnation avec le colorant. Ainsi, lors de l'immobilisation du colorant sur l'électrode, le CDCA se greffe également à la surface de l'électrode en s'intercalant entre les molécules de colorant, évitant ainsi le phénomène d'agrégation par π -stacking et couvrant également les espaces laissés vacants par le colorant ¹⁶⁶. Cependant, le CDCA n'est pas une molécule photosensible et n'intervient pas dans le processus photovoltaïque. Il est donc nécessaire de trouver un compromis sur la quantité de CDCA à immobiliser sur la surface de l'électrode. En effet, le CDCA diminue le risques d'agrégation mais il occupe des sites d'ancrage indisponibles pour le colorant, et donc diminue la quantité de colorants à la surface de l'électrode. Pour cela, la quantité de CDCA dissous dans le bain peut être variable (ratio 5 pour 1, 10 pour 1, voire 100 pour 1).

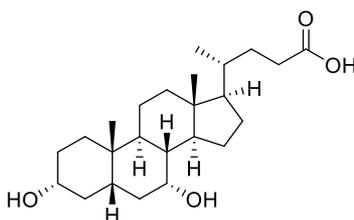


Figure 3.12 : Structure de l'acide chénodésoxycholique (CDCA).

Dans le cadre de cette étude, il a été choisi de tester l'influence du CDCA sur les performances photovoltaïques des quatre colorants **AM2**, **AM3**, **pRK1** et **pRK3**. Ces colorants ont été conçus avec une ou plusieurs chaînes alkyles présentes sur l'espaceur π -conjugué (IDT ou Thiophène(C₈)) dans le but de limiter ces agrégations par π -stacking. Pour vérifier si cette hypothèse est correcte, nous allons comparer les performances des cellules sans CDCA avec des cellules sensibilisées dans un bain contenant 5 équivalents de CDCA. Il s'agit d'un ratio faible (certains pouvant aller jusqu'à 100 ou 200 ¹⁶⁷) car si les performances de telles cellules sont déjà affectées négativement, utiliser des ratios plus élevés ne ferait que baisser davantage les performances. Une remarque importante à faire est que le ratio colorant : CDCA dissous dans le bain de sensibilisation n'est pas forcément le même que le ratio colorant : CDCA greffé sur l'électrode. Les tests sont réalisés avec les électrodes de chez Dyenamo et l'électrolyte Udo Bach. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.3 ci-dessous.

Composé	Electrode	Electrolyte	CDCA (5 éq)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
AM2	Dyename	Udo Bach	Oui	1,43	123	27	0,048
				1,44	121	28	0,049
AM2	Dyename	Udo Bach	Non	2,20	145	26	0,083
Problème de dépôt du Pt							
AM3	Dyename	Udo Bach	Oui	0,55	106	28	0,016
				0,41	89	28	0,010
AM3	Dyename	Udo Bach	Non	0,51	109	27	0,015
				0,47	106	28	0,014
pRK1	Dyename	Udo Bach	Oui	1,12	128	27	0,038
				1,12	123	27	0,038
pRK1	Dyename	Udo Bach	Non	1,51	136	27	0,056
				1,33	127	26	0,044
pRK3	Dyename	Udo Bach	Oui	0,38	46	27	0,005
				0,38	48	29	0,005
pRK3	Dyename	Udo Bach	Non	0,57	86	27	0,013
				0,60	93	27	0,015

Tableau 3.3 : Influence du CDCA sur les performances des colorants étudiés.

La première observation est la baisse du PCE en présence de CDCA pour **AM2**, **pRK1** et **pRK3**. Pour **AM2** et **pRK1**, cette baisse provient majoritairement d'une J_{sc} bien plus faible en présence de CDCA. Cette baisse de J_{sc} est probablement due à la quantité de colorant greffé à la surface de l'électrode moins importante en présence de CDCA. Un moyen de vérifier cette hypothèse serait de procéder à la détermination de la quantité de colorant greffés à la surface des électrodes. Cependant, par manque de temps, cela n'a pu être réalisé. En ce qui concerne la V_{oc} , elle ne diminue que légèrement en présence de CDCA, sauf pour **pRK3** pour qui la V_{oc} et la J_{sc} sont grandement altérées avec le CDCA. Cette expérience nous permet donc de dire que l'ajout de CDCA est néfaste pour les performances de nos cellules car réduisant la quantité de colorant greffé à la surface de l'électrode. Cela implique que les chaînes alkyles présentes sur les espaceurs π -conjugués jouent leur rôle en limitant les agrégations par π -stacking. Il apparaît donc inutile d'utiliser de co-adsorbant avec les colorants conçus dans ce projet.

2.5. Comparaison avec le colorant de référence P1

Après avoir choisi l'électrolyte et déterminé s'il fallait ajouter, ou non, du CDCA dans le bain de sensibilisation, nous allons essayer d'obtenir les meilleures performances possibles avec différentes électrodes. Pour cela, nous comparerons les colorants **AM2** et **pRK1**, présentant de meilleures performances par rapport à **AM3** et **pRK3**, avec le colorant référence **P1** dont la structure est rappelée en figure 3.13 ci-dessous. Ce colorant **P1** fût l'un des premiers colorants utilisés en type p³¹. Sa structure moléculaire, de type push-pull, est relativement simple de conception ce qui rend sa synthèse également très accessible. De plus, ce colorant est maintenant commercial à prix raisonnable et est souvent utilisé dans diverses études comme molécule de référence à titre comparatif^{32,149,168-170}.

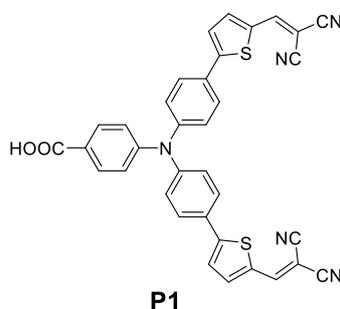


Figure 3.13 : Structure du colorant **P1**³¹.

Dans un premier temps, deux électrodes différentes seront testées, les commerciales provenant de chez Dyenamo et des électrodes fabriquées au laboratoire CEISAM. Nous avons vu que les colorants **AM2** et **pRK1** donnaient de meilleures performances en présence de l'électrolyte Udo Bach. Or, lors de la réalisation des cellules contenant **P1** et ce même électrolyte, les performances mesurées étaient nulles. De plus, la couleur de l'électrolyte est devenue plus rouge quelques minutes après l'ajout de ce dernier dans la cellule. Nous pensons que cela est dû à la désorption du colorant **P1** de la surface de l'électrode dans l'électrolyte. En effet, l'électrolyte Udo Bach contient 0,5 M de *tert*-butylpyridine pouvant hydrolyser les fonctions d'ancrage de **P1** et ainsi conduire à sa désorption, **P1** étant très soluble dans l'acétonitrile. Ce phénomène n'est pas observé avec nos colorants. Plusieurs raisons peuvent être amenées : 1) Les chaînes alkyles présentes sur les espaceurs π -conjugués forment une barrière hydrophobe à la surface du semi-conducteur, protégeant ainsi les fonctions d'ancrage d'éventuelles hydrolyses. 2) Nos colorants possèdent non pas une mais deux fonctions d'ancrage, cela diminue les risques de désorption de la surface de l'électrode. Enfin 3) **AM2** et **AM3** sont totalement insolubles dans l'acétonitrile, tandis que **pRK1** et **pRK3** le sont légèrement. De ce fait, même si les fonctions d'ancrage sont hydrolysées, il est possible que ces colorants ne peuvent diffuser dans

l'électrolyte et restent donc au voisinage de la surface de l'électrode. La raison de cette stabilité accrue de nos colorants n'a pas été étudiée plus en détails, cependant, il semblerait que l'ajout de ces chaînes alkyles sur les espaceurs π -conjugués soit un réel bénéfice pour la stabilité de la cellule DSSC notamment de type p.

Puisque **P1** n'est pas utilisable avec l'électrolyte Udo Bach, nous avons donc testé l'électrolyte Libby. Pour rappel, Libby ne contient pas de *tert*-butylpyridine, et comme attendu, aucun problème de désorption n'a été observé. Le tableau 3.4 résume les performances des différents colorants testés en fonction de l'électrode et de l'électrolyte utilisés.

Composé	Electrode	Electrolyte	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
AM2	CEISAM	Udo Bach	2,23	124	29	0,080
			2,25	124	29	0,081
AM2	Dyename	Udo Bach	2,20	145	26	0,083
			Problème de dépôt du Pt			
AM2	Dyename	Libby	1,31	59	29	0,022
			1,33	22	21	0,005
pRK1	CEISAM	Udo Bach	1,37	117	29	0,046
			1,56	118	29	0,053
pRK1	Dyename	Udo Bach	1,51	136	27	0,056
			1,33	127	26	0,044
pRK1	Dyename	Libby	1,87	50	27	0,025
			1,93	69	30	0,040
P1	CEISAM	Libby	Problème de contre-électrodes			
P1	Dyename	Libby	2,18	64	28	0,039
			1,79	58	29	0,029

Tableau 3.4 : Résultats p-DSSC pour l'influence de l'électrode.

Un premier point à remarquer est qu'il ne semble pas y avoir de différence majeure entre les électrodes commerciales de chez Dyename et les électrodes fabriquées au CEISAM avec l'électrolyte Udo Bach. Ce résultat est un peu décevant car ces dernières sont censées montrer de meilleures performances que les électrodes commerciales, le record obtenu dans le laboratoire CEISAM avec **P1** dans l'électrolyte Libby étant d'une J_{sc} dépassant les 4 mA.cm⁻² avec une V_{oc} de 88 mV et un FF de 31 % pour un PCE de 0,12 %¹⁶¹. Si l'on compare **P1**, **pRK1** et **AM2** avec l'électrolyte Libby, **P1** et **pRK1** présentent les mêmes performances, bien meilleures que pour **AM2**. Cependant, si l'on compare avec

les performances dans l'électrolyte Udo Bach, **AM2** est sans conteste le colorant présentant les meilleures performances, avec, notamment, une J_{sc} au-delà de $2,2 \text{ mA.cm}^{-2}$.

2.6. Influence du dopage au lithium

Enfin, l'influence du dopage des électrodes de NiO avec le lithium a été étudiée. Pour cela, un lot d'électrodes de NiO et un lot d'électrodes de NiO dopées avec 1,5 % de lithium ont été réalisées par spin-coating selon le protocole standard de fabrication des électrodes utilisé dans l'équipe SolHyCat (voir partie expérimentale).

Il est important de noter que le changement de technique de préparation du NiO a une forte influence sur la qualité de la couche et sur la quantité de colorants greffés à la surface de l'électrode. En effet, les électrodes de NiO STEP ont une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$, bien plus fine que les électrodes CEISAM ou Dyenamo qui possèdent, elles, des épaisseurs d'environ $3 \mu\text{m}$ ¹⁶¹. Cela se voit à l'œil nu lors de la sensibilisation des électrodes, les électrodes STEP et STEP-Li sont largement moins colorées (figure 3.14). Malheureusement, les quantités de colorant sur la surface des électrodes n'ont pas été déterminées par manque de temps et d'électrodes.

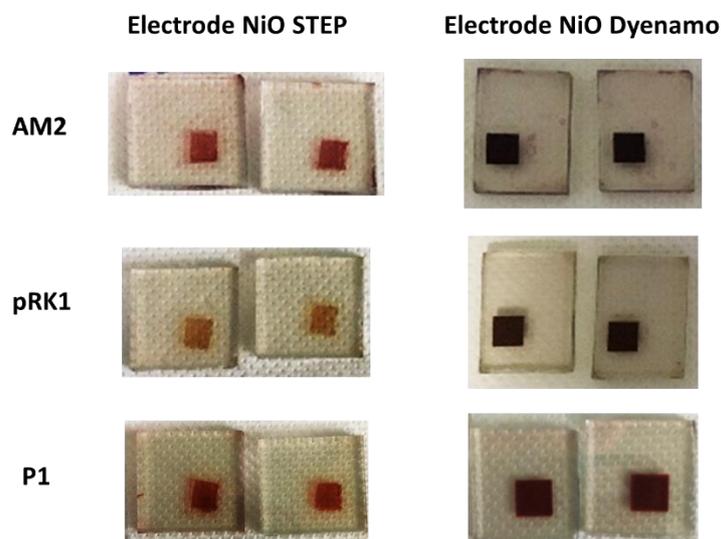


Figure 3.14 : Photographies des électrodes de NiO STEP et Dyenamo sensibilisées par différents colorants.

Les électrodes STEP et STEP-Li ont été sensibilisées avec les colorants **AM2**, **pRK1** et **P1**, sans CDCA. L'électrolyte Udo Bach a été utilisé pour **AM2** et **pRK1**, tandis que l'électrolyte Libby a été utilisé pour **P1**. Les performances photovoltaïques des cellules sont résumées dans le tableau 3.5.

Composé	Electrode	Electrolyte	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
AM2	Dyename	Udo Bach	2,20	145	26	0,083
			Problème de dépôt du Pt			
AM2	STEP	Udo Bach	2,00	103	26	0,053
			1,71	64	26	0,028
AM2	STEP 1,5 % Li	Udo Bach	2,07	85	26	0,045
			1,71	46	25	0,019
pRK1	Dyename	Udo Bach	1,51	136	27	0,056
			1,33	127	26	0,044
pRK1	STEP	Udo Bach	1,03	69	27	0,019
			1,07	88	27	0,025
pRK1	STEP 1,5 % Li	Udo Bach	1,27	120	26	0,039
			1,17	107	27	0,033
P1	Dyename	Libby	2,18	64	28	0,039
			1,79	58	29	0,029
P1	STEP	Libby	2,19	53	27	0,030
			1,41	36	25	0,012
P1	STEP 1,5 % Li	Libby	2,54	82	29	0,061
			1,30	19	19	0,003

Tableau 3.5 : Influence du dopage au lithium du NiO sur les performances des colorants étudiés.

La première observation concerne les électrodes STEP. Comparées aux électrodes Dyename, les PCE sont plus faibles. La moitié de l'efficacité est perdue pour **AM2** et **pRK1**, et un tiers pour **P1**. Cette baisse provient, d'une part, d'une perte de J_{sc} , due vraisemblablement à la faible épaisseur de ces électrodes et par conséquent à la faible quantité de colorants immobilisés. Le manque d'informations sur la quantité de colorants greffés ne permet pas de rationaliser les performances des électrodes. D'autre part, une baisse de la V_{oc} est également observée due au changement de préparation des films de NiO. En effet, il a déjà été observé que les dispositifs obtenus avec des pâtes de particules de NiO préformées possèdent des V_{oc} plus importantes que les dispositifs réalisés par spin-coating d'une solution précurseur ¹⁷¹.

La seconde observation concerne les électrodes STEP-Li. Mis à part les cellules réalisées avec **AM2**, le dopage améliore les performances des cellules contenant **pRK1** et **P1** comparées aux électrodes STEP. Comme attendu ¹⁵³, la J_{sc} augmente avec le dopage, signe que la conductivité électronique du film est plus importante. Le dopage au lithium impacte également le potentiel de la bande de valence en l'abaissant légèrement. Cela provoque une hausse de la V_{oc} du système, phénomène déjà observé dans la littérature ^{54,153,154}.

2.7. Conclusion de l'étude p-DSSC

A l'issue de cette étude en p-DSSC réalisée en collaboration avec le laboratoire CEISAM à Nantes, plusieurs conclusions peuvent être tirées sur le design de nos colorants. Tout d'abord, l'ajout des chaînes alkyles sur les espaceurs π -conjugués des colorants a un effet bénéfique sur les performances photovoltaïques. La première raison est qu'elles limitent les agrégations par π -stacking des colorants lorsque ces derniers sont immobilisés sur les électrodes. La seconde raison, même s'il s'agit d'une hypothèse encore à conforter avec, par exemple, des mesures d'angle de goutte, est qu'elles pourraient former une barrière hydrophobe à la surface de l'oxyde de nickel, diminuant drastiquement les risques d'hydrolyse des fonctions d'ancrage et donc, la désorption des colorants de la surface de l'électrode. La seconde conclusion, concerne le groupement électro-attracteur cyanoacrylamide. Il s'avère que les colorants qui possèdent ce groupement électro-accepteur assez fort (**AM2** et **pRK1**) montrent de meilleures performances que les colorants entièrement conjugués ne le possédant pas (**AM3** et **pRK3**). Enfin, il convient de souligner qu'avec le même électrolyte, **pRK1** égale les performances du colorant référence **P1**, tandis que **pRK1** et **AM2** dépassent ces performances avec l'électrolyte Udo Bach. Enfin, il semblerait que l'augmentation de la conductivité électronique des électrodes de NiO par le dopage au lithium améliore également les performances des dispositifs en augmentant notamment la J_{sc} et la V_{oc} . Globalement, les performances mesurées pour les colorants **AM2** et **pRK1** se situent plutôt bien par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature, avec le sentiment que ces performances pourraient encore être améliorées en consacrant un peu plus de temps sur l'optimisations de ces dispositifs.

3. Tests d'activité photo-électrochimique de production d'hydrogène

3.1. Choix d'un catalyseur adéquat

Plusieurs approches d'assemblage des photocathodes ont été présentées au cours du chapitre 1 (figure 1.8), parmi lesquelles le catalyseur en solution, décrit comme étant l'une des plus simples à mettre en œuvre. Cette approche permet également de faire un criblage relativement rapide de différents colorants pour la production d'hydrogène. C'est pourquoi cette approche est mise en place dans ce chapitre, les quatre photocathodes sensibilisées (**AM2**, **AM3**, **pRK1** et **pRK3**) sont testées avec un catalyseur de production d'hydrogène à base de cobalt dissous dans l'électrolyte. Le choix de ce catalyseur s'est porté sur le complexe $[\text{Co}(\text{bapbpy})(\text{OH}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ (**Co(bapbpy)**) avec bapbpy, le ligand 6,6'-bis-(2-aminopyridyl)-2,2'-bipyridine, dont la structure est représentée en figure 3.15. Ce complexe de cobalt(II), soluble dans l'eau, a déjà été étudié par le groupe SolHyCat pour des applications photocatalytiques en conditions homogènes ¹⁴⁶. Des études mécanistiques ont été menées dans l'équipe SolHyCat sur cette famille de catalyseurs ¹⁷². Enfin, des résultats préliminaires (non publiés) ont montré que **Co(bapbpy)** est un bon candidat pour des études DS-PEC où ce catalyseur est dissous dans l'électrolyte, les performances obtenues étant nettement supérieures à une étude précédemment réalisée avec un catalyseur cobaloxime dissous en solution ⁸¹. Dans une optique de comparaison, les conditions précédemment utilisées dans cette étude (électrolyte à pH 4,5 et concentration en **Co(bapbpy)** à 1mM) seront employées ici.

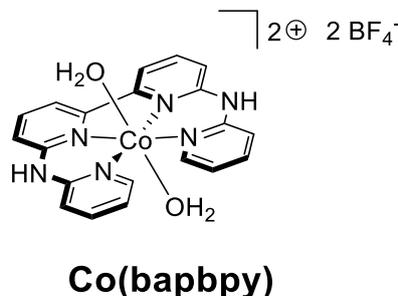


Figure 3.15 : Structure du catalyseur **Co(bapbpy)** ¹⁴⁶.

La figure 3.16 ci-dessous présente le principe de fonctionnement de la photocathode où **Co(bapbpy)** est dissous en solution, avec les forces motrices pour l'injection de trou dans la bande de valence du NiO (ΔG_{inj}) et la régénération du colorant/réduction du catalyseur (ΔG_{red}). Ces forces motrices sont calculées suivant $\Delta G_{inj} = e[E_{FB}(\text{NiO}) - E(\text{PS}^*/\text{PS}^-)]$, où $E_{FB}(\text{NiO}) = 0,52 \text{ V vs NHE à pH } 4,5$ ¹¹⁷ et $E(\text{PS}^*/\text{PS}^-) = E(\text{PS}/\text{PS}^-) + E_{0-0}$, et $\Delta G_{red} = e[E(\text{PS}/\text{PS}^-) - E(\text{Co(II)}/\text{Co(I)})]$ où $E(\text{Co(II)}/\text{Co(I)}) = -0,80 \text{ V vs NHE}$ ¹⁴⁶.

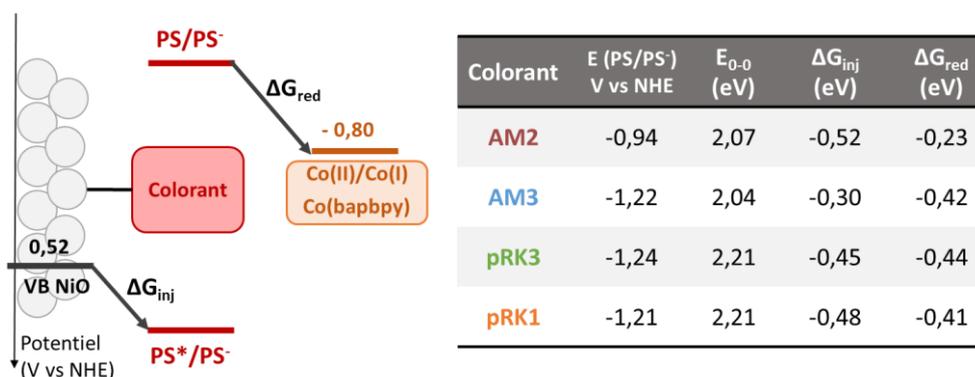


Figure 3.16 : Diagramme énergétique des systèmes photo-électrochimiques de divers colorants avec le catalyseur *Co(bapbpy)*.

Globalement, les forces motrices sont assez conséquentes ($\leq -0,4$ eV) pour permettre les différents transferts électroniques. Seules la force motrice d'injection de **AM3** et la force motrice de régénération de **AM2** sont un peu plus faibles ($\sim 0,25$ eV).

3.2. Mise en œuvre des tests photo-électrochimiques

L'activité photo-électrochimique de production d'hydrogène des films de NiO sensibilisés est déterminée dans une configuration à trois électrodes, au sein d'une cellule adaptée comportant une fenêtre en quartz et deux compartiments séparés par un fritté (figure 3.17). Le film de NiO sensibilisée fait office d'électrode de travail avec une contre-électrode de platine, et une électrode de référence Ag/AgCl.

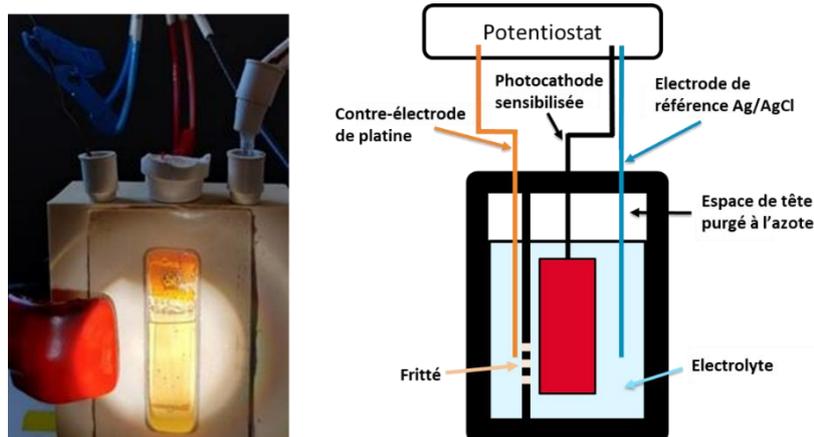


Figure 3.17 : Photographie et schéma de la cellule photo-électrochimique utilisée pour les tests d'activité photo-électrocatalytique

La phot cathode est préparée pour le test PEC selon la méthode suivante ; le contact est réalisé avec un fil de cuivre déposé sur une mousse d'argent elle-même en contact avec le verre conducteur. L'étanchéité du contact est préservée grâce à de l'adhésif. Le fil de cuivre est passé à

travers un septum pour assurer l'herméticité de la cellule. En parallèle de la préparation de la photocathode, la cellule est purgée à l'azote. Les différentes électrodes sont ensuite mises en place dans la cellule au travers de septum pour assurer l'étanchéité de la cellule et prévenir toute fuite d'hydrogène. La cellule est ensuite remplie avec l'électrolyte préalablement purgé à l'azote. Ce volume d'électrolyte (généralement autour des 4 mL) est un paramètre important à noter pour les calculs de production d'hydrogène. La cellule est de nouveau purgée à l'azote pendant une vingtaine de minutes.

Les électrodes sont ensuite reliées à un potentiostat pour gérer et enregistrer le potentiel appliqué et le courant généré. En ce qui concerne l'irradiation, une lampe xénon 280 W est utilisée comme source lumineuse équipée d'un filtre à eau pour supprimer les radiations infra-rouges et d'un filtre UV. Nous obtenons donc une irradiation allant de 400 à 800 nm, correspondant aux longueurs d'ondes du domaine du visible. La puissance d'irradiation est calibrée à 65 mW.cm^{-2} à l'aide d'un luxmètre.

La quantité d'hydrogène produit par le système photo-électrocatalytique étudié est un point de performance primordial. La mesure de l'hydrogène produit est réalisée à trois heures et à six heures pour chaque expérience. Dans un premier temps, la quantité d'hydrogène dans l'espace de tête de la cellule est mesurée par chromatographie en phase gaz (Gas Chromatography, notée GC) couplée à un détecteur à conductibilité thermique. Pour cela, 50 μL de l'espace de tête sont prélevés avec une seringue étanche au gaz, préalablement purgée à l'azote, puis injectés dans la GC. Cette dernière est calibrée pour obtenir la quantité d'hydrogène en fonction de l'air sous le pic correspondant, dans notre cas, aux alentours des 0,40 minutes après injection (figure 3.18). Dans un deuxième temps et seulement pour la fin de l'expérience à 6h, la quantité d'hydrogène dissous dans l'électrolyte est mesurée grâce à une sonde à hydrogène de type Clark (Unisense). Les valeurs obtenues à 6h sont additionnées pour obtenir la quantité totale d'hydrogène produite au cours du test d'activité photo-électrochimique. Il est important de noter qu'un prélèvement de l'espace de tête est analysé par chromatographie en phase gazeuse avant de commencer les tests d'activité pour s'assurer de l'absence d'hydrogène et d'oxygène avant chaque début d'expérience.

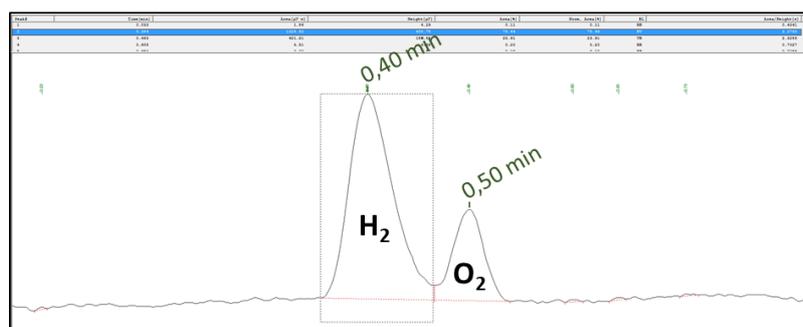


Figure 3.18 : Exemple de chromatogramme pour la détection d'hydrogène.

La quantité d'hydrogène est corrélée au nombre de charges (noté Q) produits au cours de l'expérience grâce au calcul du rendement faradique (F.E.). Enfin, grâce à la détermination de la quantité de molécules actives à la surface de la photocathode présentée précédemment, le turnover number (TON) peut être déterminé. Dans les expériences réalisées ici, le catalyseur étant en large excès, le TON sera rapporté au colorant.

3.3. Mesures photo-électrochimiques

Une fois le dispositif installé, plusieurs expériences photo-électrochimiques sont menées. Premièrement, la voltampérométrie à balayage linéaire (Linear Sweep Volammetry en anglais, noté LSV) consiste à enregistrer la densité de courant en fonction du potentiel appliqué au dispositif. Le balayage se fait de 0,5 à -0,5 V vs Ag/AgCl (soit de +0,98 à -0,02 V vs RHE). Trois mesures sont enregistrées, une où le dispositif est dans le noir, une où le dispositif est irradié de façon continue et une où le dispositif est irradié par périodes de deux secondes (figure 3.19). Ces différences d'irradiation permettent de mesurer la densité de courant produite par le dispositif sous irradiation.

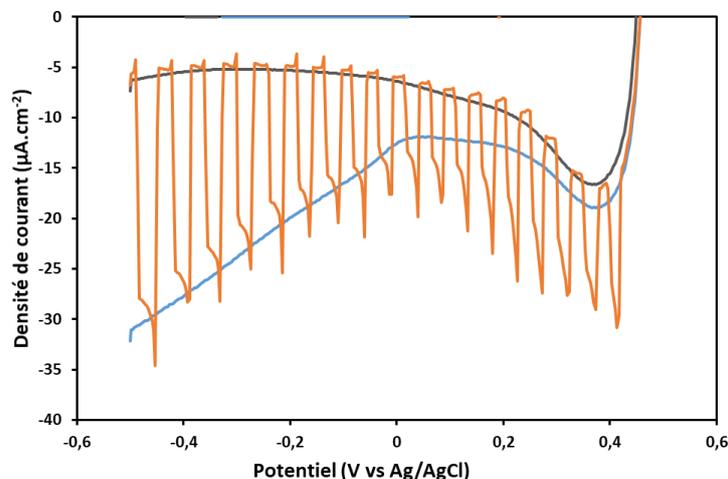


Figure 3.19 : Exemple de LSV enregistrée dans le noir (trace grise), sous irradiation continue (trace bleue) et discontinue (trace orange). Solution tampon acétique à pH de 4,5, et catalyseur **Co(bapbpy)** à 1mM dans l'électrolyte.

La LSV permet de déterminer le potentiel qui sera appliqué au dispositif lors des prochaines expériences, généralement, le potentiel pour lequel la densité de courant mesurée est la plus grande. Dans notre cas, ce potentiel est de -0,4 V vs Ag/AgCl, soit 0,08 V vs RHE, et sera appliqué au dispositif pour les expériences suivantes, à savoir les mesures chronoampérométriques.

Une première expérience de chronoampérométrie est réalisée sur dix minutes, où la densité de courant est enregistrée en fonction du temps. Sur ces dix minutes, le dispositif est irradié par période de 1 minute pendant les cinq premières minutes, puis irradié continuellement pendant les cinq dernières minutes (figure 3.20). Cette expérience permet de comparer les activités photo-électrochimiques des différents colorants grâce à la densité de courant produite par les différents dispositifs sous irradiation.

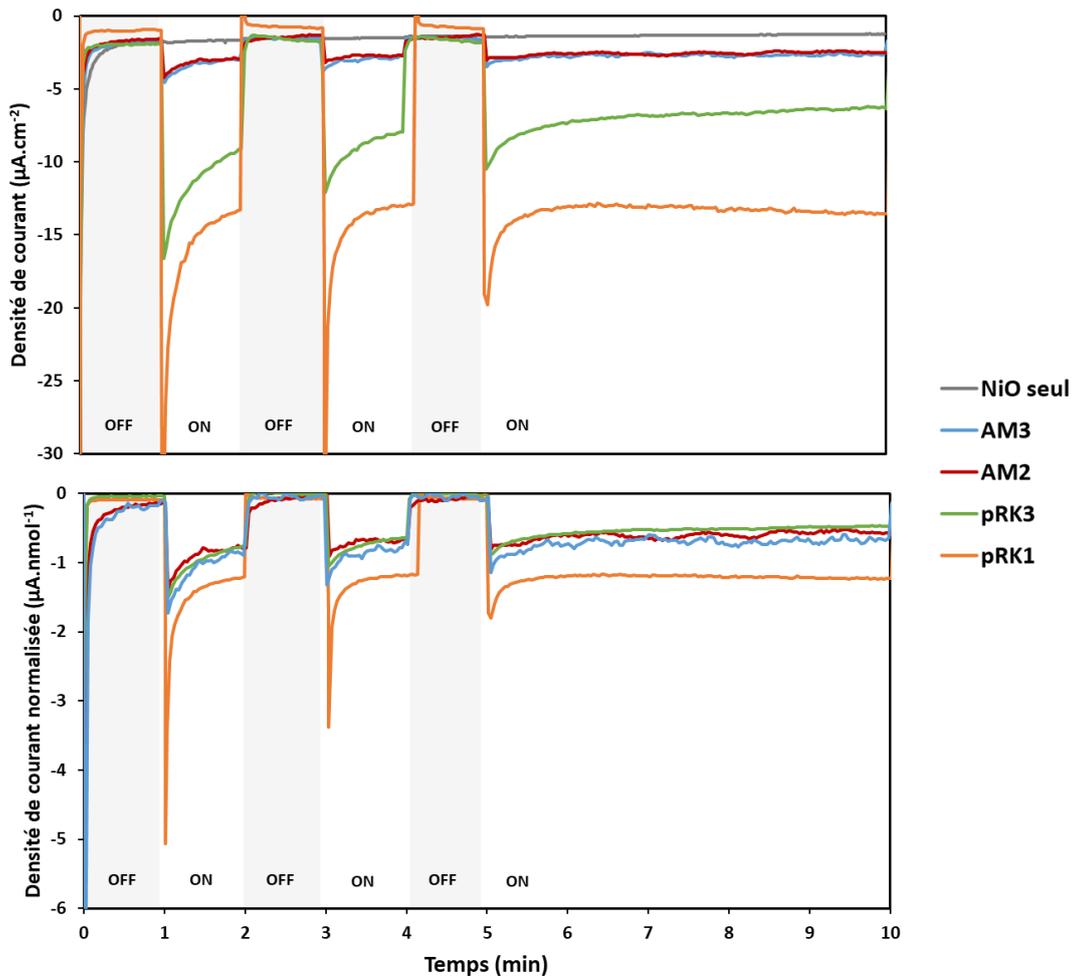


Figure 3.20 : Chronoampérométries de dix minutes réalisées avec des électrodes de NiO provenant du même lot (lot C), sensibilisées ou non, normalisée par le dye loading (bas) ou non (haut). Potentiel appliqué de +0,08 V vs RHE, solution tampon acétique à pH de 4,5, et catalyseur *Co(bapbpy)* à 1mM dans l'électrolyte.

Ici, plusieurs points sont à noter. Premièrement, aucune activité n'est enregistrée en l'absence de colorant greffé sur la photocathode (trace grise en figure 3.20 haut). Cela montre bien que la molécule photosensible est indispensable au bon fonctionnement du système photo-électrochimique. Deuxième point, sous irradiation dans le visible, un photocourant cathodique est généré, dont l'intensité dépend fortement du colorant utilisé. Les colorants **AM2** et **AM3** présentent une densité de

courant relativement faible (environ $-2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) comparé à **pRK3** et **pRK1**, pour lesquelles des densités de courant de $-8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $-15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement ont été enregistrées.

Ces différences de photocourant peuvent provenir de la différence de dye loading des films. En effet, les quantités de colorant greffé à la surface de chaque photocathode sont différentes (tableau 3.6). Les dye loadings de **AM2** et **AM3** se situent autour des $2,1 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ contre environ $10 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour **pRK3** et $11,5 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour **pRK1** sur les électrodes du lot C. En prenant en compte cette différence, **AM2**, **AM3** et **pRK3** montrent alors une densité de courant similaire tandis que **pRK1** en montre deux fois plus (figure 3.20 bas). Ce résultat est d'autant plus surprenant car **pRK1** n'est pas le colorant qui présente la meilleure absorption entre 400 et 800 nm. Par ailleurs, **pRK1** montre d'importantes pointes (ou « spike ») cathodiques traduisant une accumulation de charges à la surface de l'électrode qui sont ensuite partiellement consommées. En effet, l'observation de petites pointes anodiques lorsque l'irradiation est coupée signifie qu'il reste une petite accumulation de charges à la surface de l'électrode n'ayant pas été consommée, et qui est donc ré-oxydée¹²². Thermodynamiquement, il a été vu en figure 3.16 que **pRK1** présente les forces motrices d'injection et de régénération les plus importantes avec **pRK3**. De plus, il a aussi été observé durant l'étude p-DSSC (tableau 3.2) que **pRK1** présente de bien meilleures performances par rapport à **pRK3**. Ces observations sont en accord avec le photocourant plus important exhibé par **pRK1** par rapport à **pRK3**. Bien que la comparaison avec les DSSCs puissent être source de discussion, les conditions dans lesquelles ont été menées ces expériences photo-électrochimiques possèdent une certaine similarité avec les processus électroniques observée en p-DSSCs.

Afin de vérifier si cette activité photo-électrochimique est associée à de la production d'hydrogène, une seconde expérience de chronoampérométrie est réalisée dans les mêmes conditions sur une durée plus importante de six heures. Les différents tests sont réalisés en dupliqua avec des lames de NiO provenant, dans la mesure du possible, du même lot de fabrication afin de minimiser les variations de performances. Les chronoampérométries de six heures des différents systèmes étudiés sont reportées en figure 3.21 et la quantification de l'hydrogène produit ainsi que le rendement faradique et le TON dans le tableau 3.6. Dans cette série d'expériences, le TON est déterminé sur le colorant car la quantité de catalyseur dissous dans l'électrolyte est en large excès.

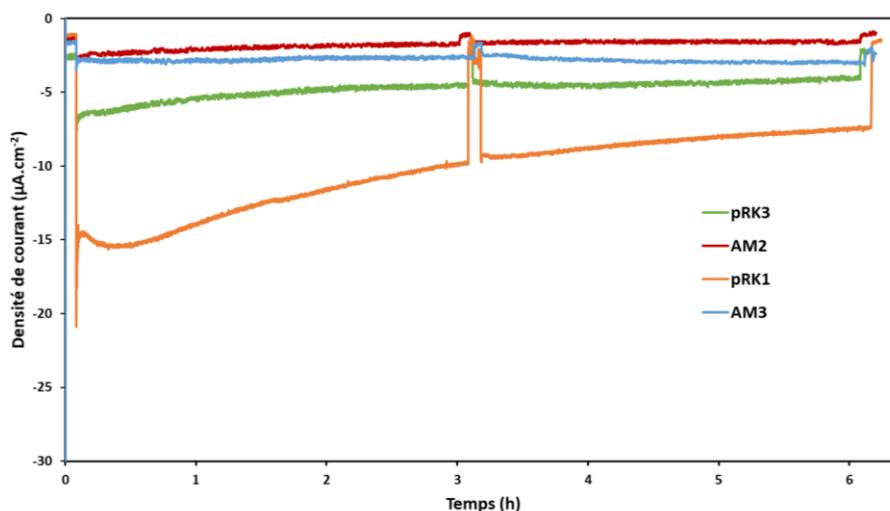


Figure 3.21 : Densités de photocourant enregistrés pour les différents films de NiO sensibilisés au cours d'une mesure chronoampérométrique de six heures. Potentiel appliqué de +0,08 V vs RHE, solution tampon acétique à pH de 4,5, et catalyseur *Co(bapbpy)* à 1mM dans l'électrolyte. Le décrochage à 3h est dû au prélèvement de l'espace de tête pour la quantification de l'hydrogène produit à 3h.

Ainsi, les mêmes densités de courant que dans la figure 3.20 sont observées en début d'expérience. Il semble que **AM2** et **AM3** soient relativement stable, exhibant le même photocourant d'environ -2 à -3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant les six heures. Pour **pRK3**, il y a une légère décroissance de la densité de courant pendant les deux premières heures pour se stabiliser ensuite autour des -5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Enfin, le photocourant observé pour **pRK1** décroît tout au long de l'expérience, passant de -15 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à -8 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette décroissance de 50 % sur les six heures semble indiquée une plus faible stabilité du système.

Colorant	Electrode	Dye loading (nmol.cm ⁻²)	H ₂ dans l'espace de tête à 3h (nmol.cm ⁻²)	H ₂ dans l'espace de tête à 6h (nmol.cm ⁻²)	H ₂ en solution à 6h (nmol.cm ⁻²)	Charge (mC.cm ⁻²)	F.E. (%)	TON(dye)
AM2	NiO C7 *	2,7	0	0	0	214	N.D.	N.D.
AM2	NiO C8	1,0	4,4	11	2,6	39	6,6	14
AM3	NiO C9	2,0	1,7	4,4	1,5	61	1,9	2,9
AM3	NiO C10	2,7	1,9	2,6	0,9	36	1,9	1,3
pRK3	NiO C5	10,4	45	119	33	83	35	15
pRK3	NiO C4	9,1	58	126	20	103	27	16
pRK1	NiO C11	11,2	N.D.	17	28	317	2,7	4,0
pRK1	NiO C12	11,9	345	670	70	227	63	62
pRK1	NiO B7	7,1	4,8	4,7 *	6,4	334	0,7	1,6
pRK1	NiO B8	7,4	7,8	7,9 *	4,3	308	0,8	1,6

Tableau 3.6 : Résumé des performances photo-électrochimiques des colorants avec le catalyseur *Co(bapbpy)* en solution.

*Possible problème de détection ou de fuite durant l'expérience.

Plusieurs points sont à noter dans ce tableau. Tout d'abord, et cela a préalablement été évoqué, la quantité de molécules greffées à la surface de l'électrode est quatre à six fois plus importante pour les colorants **pRK1** et **pRK3** que pour les colorants **AM2** et **AM3**. La taille des colorants et leur encombrement stérique lié à la présence de l'indacénodithiophène fonctionnalisé par quatre groupes phenyl-hexyles est une explication possible de cette différence lors de l'immobilisation des colorants sur l'électrode. **AM2** et **AM3** étant des molécules bien plus volumineuses que **pRK1** et **pRK3**, il est logique qu'il y en ait moins à la surface.

Deuxièmement, un point général pour toutes les expériences sauf aux deux dernières lignes, la quantité d'hydrogène mesurée à 6h est environ deux fois supérieure à la quantité d'hydrogène mesurée à 3h. Cela indique que les systèmes sont encore bien actifs entre 3 et 6h de test. Cette observation appuie l'analyse faite plus tôt sur la stabilité des densités de courant en figure 3.21.

Passons aux analyses plus détaillées, il semblerait que le colorant **AM3** soit le moins actif des quatre colorants étudiés, avec environ 5 nmol.cm⁻² d'hydrogène produit en six heures pour un rendement faradique d'environ 2 % et un TON(dye) entre 1,5 et 3. **AM2** est le second colorant le moins efficace avec une douzaine de nmol.cm⁻² d'hydrogène produit en 6h avec un rendement faradique de presque 7 % et un TON(dye) à 14. Ces performances observées pour **AM2** et **AM3** peuvent avoir un lien avec la thermodynamique de ces systèmes. Comme expliqué précédemment (figure 3.16), **AM2** possède une force motrice pour la régénération un peu plus faible que les autres colorants. En ce qui concerne **AM3**, c'est sa force motrice d'injection de trous qui est un peu plus faible. Cependant, et ce malgré son faible dye loading, **AM2** égale déjà le système **T1/cobaloxime** publié par le groupe SolHyCat en 2019⁸¹ (chapitre 1, tableau 1.1) opérant dans les mêmes conditions opératoires.

En ce qui concerne **pRK3**, de bonnes performances sont démontrées puisqu'environ 150 nmol.cm⁻² d'hydrogène est produit sur six heures avec un rendement faradique de l'ordre de 30 %. Ces performances dépassent largement les systèmes publiés avec le même pH de 4,5⁸¹. mais sont encore bien en deçà des systèmes utilisant un électrolyte encore plus acide, avec un pH de 0⁸⁰ ou de 1⁹⁵ (chapitre 1 tableau 1.1). Enfin, des problèmes de répétabilité ont été rencontrés pour **pRK1**. Les deux premières expériences ont donné des performances très inégales, la première donnant relativement peu d'hydrogène (45 nmol.cm⁻² en 6h). Cependant, le nombre de charges ayant traversé le système est très important. En ce qui concerne la deuxième expérience, une grande quantité d'hydrogène a été produit, 740 nmol.cm⁻² en 6h, avec un rendement faradique de 63 %. Ces performances sont du même ordre de grandeur que pour des expériences similaires réalisées dans l'équipe SolHyCat avec le colorant **P1**. Par ailleurs, ces performances égales les résultats publiés par Wasielewski *et al.* en 2017 avec le système **PMI/cobaloxime** dans un électrolyte à pH 1⁹⁵.

Une fuite d'hydrogène lors du premier tests d'activité est une explication plausible à la faible quantité d'hydrogène mesurée. Cela est appuyé par une quantité d'hydrogène dissous dans l'électrolyte relativement importante qui devrait, normalement, se traduire par une quantité d'hydrogène plus importante dans l'espace de tête. Ces deux premières expériences avec **pRK1** ayant conduit à des résultats radicalement différents, deux essais supplémentaires ont été réalisés dans l'espoir de confirmer les performances obtenues lors du deuxième test. Malheureusement, les films de NiO utilisés pour ces expériences supplémentaires provenaient d'un lot d'électrodes plus anciennes, ce qui a donné des résultats non concluants.

4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre traite, dans un premier temps, de la fabrication des électrodes de NiO, indispensables à la réalisation des dispositifs DSSC et DS-PEC. La réalisation de la solution sol-gel et son dépôt par spin-coating se fait au laboratoire selon un protocole strict mis en place dans l'équipe SolHyCat. Ce protocole peut néanmoins être adapté, notamment pour l'étude sur le dopage des films de NiO au lithium. Dans un deuxième temps, une première étude a été réalisée en p-DSSC, où les différents colorants synthétisés au cours du chapitre précédent, **AM2**, **AM3**, **pRK1** et **pRK3**, ont été testés. **AM2** et **pRK1** sont sortis du lot, démontrant des performances p-DSSC tout à fait honorables^{22,23} rivalisant avec le colorant référence **P1**¹⁶¹. Il avait été mentionné au cours du chapitre 1 que l'un des inconvénients majeurs du NiO est sa faible conductivité des charges, limitation importante lorsqu'utilisé dans des systèmes DSSC ou DS-PEC. Ainsi l'impact du dopage au lithium des électrodes de NiO sur les propriétés des films de NiO dopés et leurs performances en DSSC a également été étudié. Cette étude démontre une meilleure conductivité électronique du matériau, avec des performances en p-DSSC améliorées notamment par l'augmentation de la J_{sc} et de la V_{oc} . Enfin, les performances de ces colorants pour la production photo-électrochimique d'hydrogène ont été évaluées avec le catalyseur de production d'hydrogène **Co(bapbpy)** dissous dans l'électrolyte. **AM2** présente des performances égales au système reporté dans la littérature utilisant les mêmes conditions opératoires⁸¹. De son côté, **pRK3**, bien que très limité en p-DSSC, a démontré des performances tout à fait décentes pour la production d'hydrogène. Enfin, et malgré des problèmes de reproductibilité liés à la mise en œuvre des tests d'activité, **pRK1** semble être le colorant le plus prometteur dans cette configuration, égalant par une fois les performances obtenues avec un système photo-électrochimique utilisant un électrolyte à pH 1,0⁹⁵. Globalement, au vue des propriétés optoélectroniques des colorants et de leurs performances en p-DSSC et en DS-PEC, **AM2** et **pRK1** semblent être les colorants les plus prometteurs.

Chapitre 4 : Construction de dyades moléculaires fonctionnelles pour la production d'hydrogène

Ce chapitre sera consacré à la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances photo-électrochimiques de nouvelles dyades moléculaires. Pour la réalisation de ces dernières, deux catalyseurs de production d'hydrogène seront utilisés, $[\text{Co}(\text{N}_4\text{H})\text{Cl}_2]^+$ (**Cat1**)¹¹² et $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnX}_2$ (**Co**)¹⁰⁸. Il s'agit des deux catalyseurs utilisés à SolHyCat pour la construction de dyades moléculaires de première génération, notamment **T1-Co**⁸⁷ et **T2R-Cat1**⁸³. Le complexe diimine dioxime de cobalt (**Co**) fut utilisé en premier, démontrant des performances moyennes. **Cat1**, quant à lui, a démontré à plusieurs reprises des performances accrues par rapport à d'autres catalyseurs de cobalt, que ce soit en solution^{112,113,173}, greffé à la surface du semi-conducteur¹⁷⁴ ou intégré dans une dyade moléculaire^{64,83}. Cependant, son intégration dans une dyade moléculaire est plus difficile en matière de synthèse, **T2R-Cat1** étant le seul exemple de la littérature. Dans un premier temps, des tentatives de couplage de **AM1** et **pRK1** par cycloaddition alcyne-azoture avec le catalyseur de production d'hydrogène **Cat1**¹¹² seront présentées. Il s'agit de la stratégie de couplage utilisée dans le groupe SolHyCat, permettant la comparaison entre différents systèmes. Dans un deuxième temps, les colorants **AM3** et **pRK3** seront couplés à ce même catalyseur **Cat1**, cette fois par couplage direct C-C *via* un couplage de Suzuki-Miyaura. Cette méthode de couplage différente permettra à la fois de s'affranchir du cycle triazole résultant de la cycloaddition alcyne-azoture et d'obtenir des dyades moléculaires entièrement conjuguées. Dans le même esprit, la synthèse de la dyade **AM5-Cat1** sera également présentée. Les propriétés optoélectroniques de ces nouvelles dyades moléculaires ainsi que leurs performances photo-électrochimiques seront ensuite évaluées. Enfin, le colorant **AM1** a été couplé avec **Co**¹⁰⁸ afin de synthétiser une dernière dyade moléculaire appelée **AM1-Co**. Après avoir réalisé la synthèse et les caractérisations optoélectroniques de cette dyade, ses performances photo-électrochimiques pour la production d'hydrogène seront évaluées avec des électrodes de NiO et des électrodes de NiO dopées au lithium.

1. Tentatives de couplage du catalyseur **Cat1** avec **AM1** et **pRK1**

1.1. Utilisation de différentes voies de synthèse

Comme indiqué dans les chapitres précédents, les structures moléculaires de **AM1** et de **pRK1** possèdent une fonction alcyne en vue du couplage catalysé au cuivre avec le catalyseur portant, lui, une fonction azoture⁸³. La première stratégie de couplage, présentée en figure 4.1, est de construire le catalyseur **Cat1** portant cette fonction azoture (composé **26**) pour ensuite le coupler au colorant *via* une cycloaddition 1,3-dipolaire. Partant du composé commercial 4-bromo-diacétylpyridine (**24**), une substitution nucléophile est réalisée entre le brome et l'azoture de sodium afin d'obtenir le composé

25 avec un rendement de 55 %. Le composé **25** est alors mis en réaction avec la bis(3-aminopropyl)amine en présence de chlorure de cobalt(II) hexahydraté pour réaliser une macrocyclisation « templated » en milieu acide. Après aération du milieu pendant quelques heures, le produit **26** est précipité dans l'éthanol froid. Les microcristaux verts alors formés sont rincés à l'éthanol froid ¹¹².

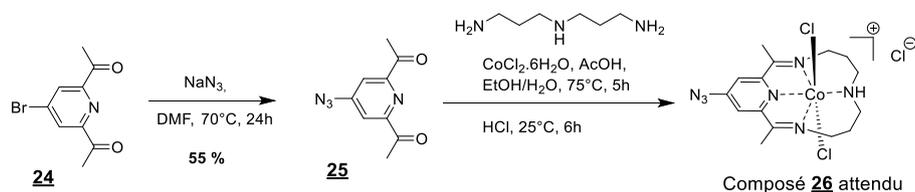


Figure 4.1 : Synthèse du composé N_3 -Cat1 (**26**).

Après rapide vérification par RMN du proton, le composé **26** a directement été engagé dans la cycloaddition azoture-alcyne avec les colorants ^tBuAM1 et ^tBuPRK1 (figure 4.2). Les premiers essais réalisés dans les conditions précédemment employées dans l'équipe ⁸³ n'ont pas abouti quel que soit le colorant utilisé.

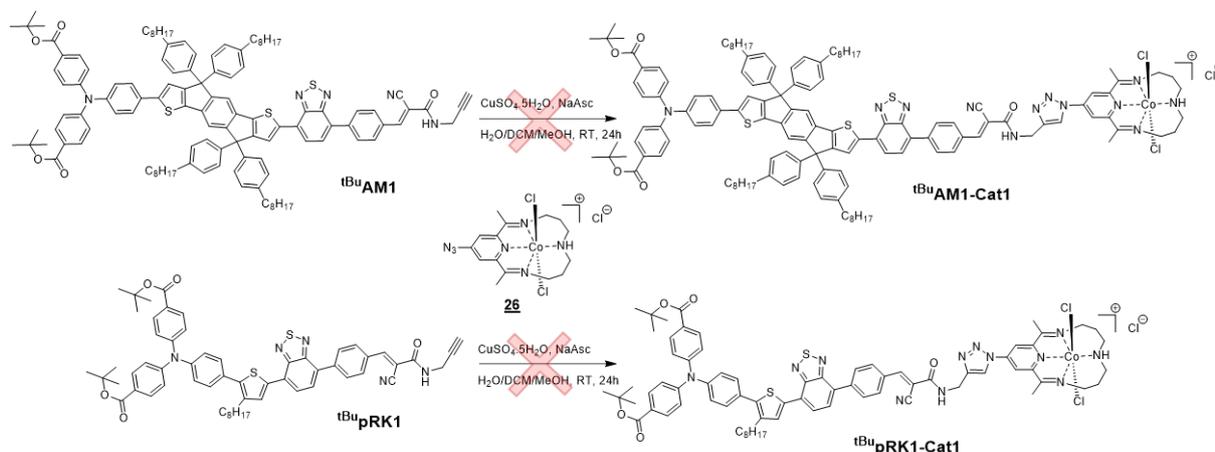


Figure 4.2 : Essai de couplage par cycloaddition alcyne-azoture catalysée au cuivre entre les colorants AM1 et PRK1 et Cat1.

Dans un premier temps, la différence de solubilité des différents réactifs dans le mélange de solvants utilisé a été mise en cause, les colorants étant très apolaires alors que N_3 -Cat1 (composé **26**) est un sel positivement chargé. Cependant après plusieurs tentatives avec différents solvants (éthanol, acétonitrile) et ratio de solvants, les composés ^tBuAM1-Cat1 et ^tBuPRK1-Cat1 souhaités n'ont pu être obtenus. Il s'agirait alors plutôt d'un problème de réactivité du composé **26**. Ce n'est que quelques temps après, pendant une discussion avec un autre étudiant du groupe, que nous avons réalisé que le

produit de la macrocyclisation du produit **25** dans les conditions données en figure 4.1 ne soit pas le produit **26** mais le dérivé amine correspondant à la réduction de l'azoture en amine primaire, cette modification structurale n'est pas visible sur la RMN du proton. Cela explique la non réactivité observée lors de la cycloaddition alcyne-azoture présentée dans la figure 4.2.

Les seules dyades moléculaires incorporant ce catalyseur sont **T1-Cat1** et **T2R-Cat1**⁸³ et proviennent du groupe SolHyCat. La voie de synthèse employée est différente, le catalyseur **Cat1** est construit après le couplage de la diacétylpyridine sur le colorant. De ce fait, une seconde voie de synthèse, présentée en figure 4.3, a été développée. Elle consiste donc à coupler la diacétylpyridine (notée **DAP**) au colorant *via* la cycloaddition dans un premier temps, puis de réaliser la cyclisation par effet template dans un second temps. Cette fois, la cycloaddition 1,3-dipolaire entre les colorants et **N₃-DAP** (composé **25**) fonctionne très bien, avec des rendements de 94 % pour **^{tBu}AM1-DAP** et de 68 % pour **^{tBu}pRK1-DAP**. L'analyse de la structure de **^{tBu}AM1-DAP** par RMN du proton (spectre en annexe A10) montre les signaux caractéristiques de la diacétylpyridine, à savoir, les six protons des acétyles sortant à 2,76 ppm et les deux protons de la pyridine sortant à 8,66 ppm. De plus, le signal du proton de l'alcyne du colorant **^{tBu}AM1** à 2,33 ppm n'est plus présent, mais remplacé par un signal à 8,80 ppm, intégrant pour un proton correspondant au proton du cycle triazole. Les mêmes signaux sont observés en RMN du proton pour la structure de **^{tBu}pRK1-DAP**, un signal à 2,81 ppm intégrant pour les six protons acétyles, un signal à 8,62 ppm intégrant pour les deux protons présents sur la pyridine. Et enfin, le signal à 2,34 ppm présent pour **^{tBu}pRK1** qui disparaît au profit d'un signal apparaissant à 8,33 ppm pour **^{tBu}pRK1-DAP** (spectres en annexe A11). Malheureusement, la dernière étape d'assemblage du centre catalytique n'a pas fonctionné.

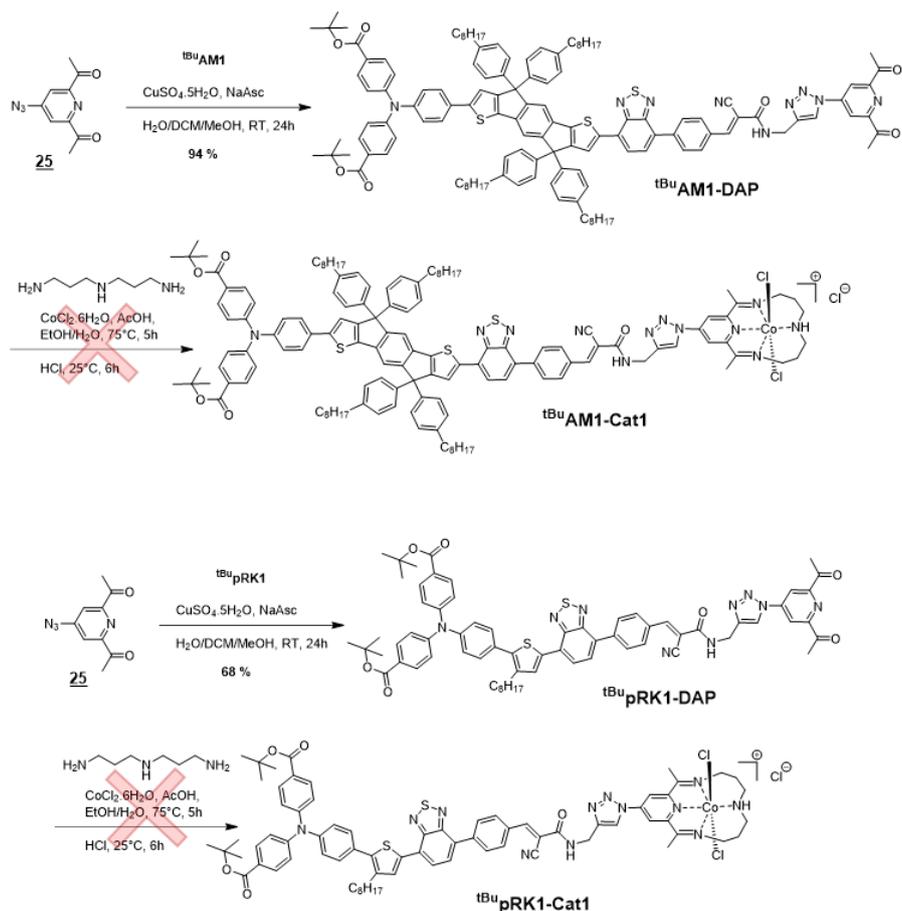


Figure 4.3 : Stratégie de couplage numéro 2.

1.2. Mise en évidence de la fragilité du motif cyanoacrylamide

Afin de comprendre pourquoi les dyades désirées n'ont pas été obtenues, le mélange brut de la réaction de macrocyclisation avec **tBupRK1-DAP** a d'abord été analysée par RMN du proton (figure 4.4). Premièrement, un signal à 10,1 ppm, caractéristique des aldéhydes, est observé. Cela laisse à penser qu'une dégradation du colorant s'est produite pour reformer l'aldéhyde **19**, intermédiaire de synthèse de **pRK1** (figure 2.21). Les signaux de la bis(3-aminopropyl)amine et de la diacétylpyridine (figure 4.4) sont également présents. Cependant, les intégrations relevées ne sont pas en accord avec l'hypothèse d'un seul et même composé.

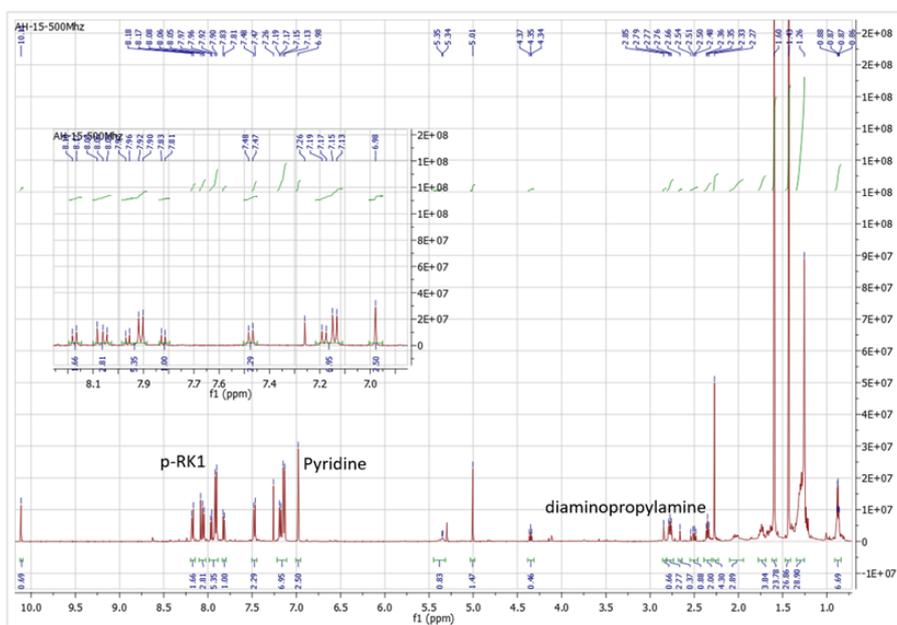


Figure 4.4 : RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) du brut de la réaction de cyclisation avec $^{\text{tBu}}\text{pRK1-DAP}$.

Pour confirmer cela, une expérience de diffusion par RMN ^1H a été réalisée. Elle permet de calculer le coefficient de diffusion d'un composé dans le solvant dans lequel il est dissous. Dans notre cas, trois coefficients différents ont été obtenus, ce qui indique la présence de trois composés différents dans le milieu, l'aldéhyde, l'amine non réagie et un troisième composé contenant le motif cyanoacrylamide et la diacétylpyridine.

Il est alors possible de dire que la condensation des amines sur la diacétylpyridine ne se fait pas, et pire encore, une dégradation des colorants est observée. En effet, il semblerait que le motif cyanoacrylamide s'hydrolyse dans ces conditions aqueuses (acides) pour former l'aldéhyde par rétro-Knoevenagel.

Un comportement similaire a précédemment été observée au cours du chapitre 2, lors de la synthèse du colorant $^{\text{tBu}}\text{AM2}$, où l'analyse RMN ^1H du mélange réactionnel brut indique un mélange de deux composés, le produit souhaité ($^{\text{tBu}}\text{AM2}$) et l'aldéhyde **15** dans un ratio (1 : 2) (figure 2.20). Les conditions aqueuses et basiques de la réaction avaient alors été mises en cause. Ce résultat fut, au premier abord, surprenant car la fragilité de ce motif n'a pas été observée lors des synthèses des dyades moléculaires **T1-Cat1** et **T2R-Cat1**⁸³. Nous supposons que les propriétés électroniques des colorants synthétisés dans ce projet de thèse jouent un rôle dans la réversibilité de la réaction de Knoevenagel. Après quelques recherches dans la littérature, il apparaît que cette réversibilité a quelque fois été observée dans la littérature en synthèse organique¹⁷⁵. De plus, cette réversibilité est parfois utilisée dans certains domaines comme avantage notamment pour la synthèse de polymères autoréparables¹⁷⁶ ou pour l'administration de médicaments¹⁷⁷.

1.3. Voie de synthèse alternative

Du fait de la fragilité du motif cyanoacrylamide, une dernière voie de synthèse, présentée en figure 4.5 a été testée. Il s'agit cette fois de construire le catalyseur **Cat1** sur le composé **27** pour procéder, en dernier lieu, à la condensation de Knoevenagel de ce dernier avec l'aldéhyde **15**. La cycloaddition entre la diacétylpyridine **26** et le composé **12** est réalisée avec un rendement de 38 %. La structure du composé **27** est confirmée par RMN du proton (en annexe A12) montrant les signaux caractéristiques de la diacétylpyridine à 2,85 ppm pour les six protons acétyles et à 8,60 ppm pour les deux protons de la pyridine. Cependant, l'étape suivante pose des problèmes à différents niveaux, aucune conversion n'a été observée au cours des premiers essais, et un solide bleu, complètement insoluble, impossible à caractériser, a été isolé lors de la dernière tentative. Il a été décidé de ne pas aller plus loin dans cette voie.

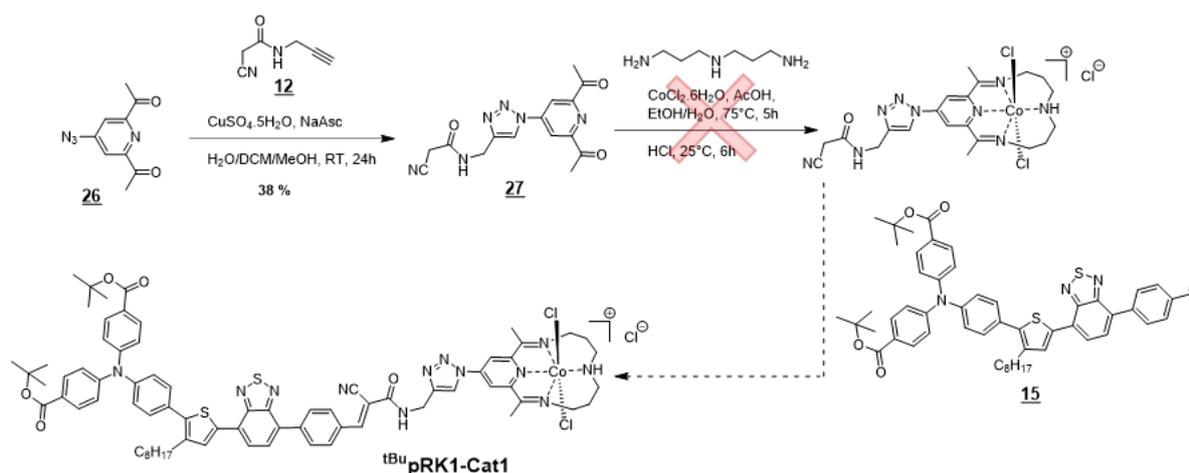


Figure 4.5 : Troisième tentative de couplage du catalyseur **Cat1**.

Malgré trois voies de synthèse différentes et de nombreuses tentatives, le couplage de **Cat1** sur les colorants ^{tBu}**AM1** et ^{tBu}**pRK1** n'a pu être réalisé. Ces échecs sont majoritairement dus à la fragilité du motif cyanoacrylamide dans mes colorants dans les conditions de réaction nécessaires à la synthèse de **Cat1**. De ce fait, il a été décidé de laisser de côté la synthèse de ces dyades moléculaires et de se focaliser sur les autres structures ne comportant pas le motif cyanoacrylamide.

2. Synthèse, caractérisation et activité photo-électrochimique des dyades moléculaires **AM3-Cat1**, **pRK3-Cat1** et **AM5-Cat1**

Des tests de couplage des colorants ^{tBu}**AM3** et ^{tBu}**pRK3** avec le catalyseur **Cat1** seront donc réalisés dans un premier temps. Pour mettre toutes les chances de notre côté, une optimisation de cette étape de synthèse est apportée en remplaçant les conditions classiques de chauffage par une activation micro-ondes. Dans un second temps, la synthèse d'une troisième dyade moléculaire, **AM5-Cat1** sera entièrement décrite.

2.1. Synthèse de **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** par activation micro-ondes

Le couplage du catalyseur **Cat1** sur les colorants ^{tBu}**AM3** et ^{tBu}**pRK3** devrait se faire en deux temps. D'abord un couplage croisé de Suzuki-Miyaura entre les colorants bromés et l'acétylpyridine borylée, puis l'étape de cyclisation par effet template afin de construire le centre catalytique. Pour la première étape, il est d'abord nécessaire de synthétiser l'acétylpyridine borylée **28**. Cela sera réalisée suivant la voie de synthèse présentée en figure 4.6, tirée d'une publication de M. Wang ¹⁷⁴. Il s'agit d'une borylation directe sur la liaison C-H de la position 4 de la diacétylpyridine, catalysée à l'iridium. Le suivi de la réaction par chromatographie sur couche mince indique généralement une bonne conversion. Cependant, le produit borylé **28** est difficile à purifier par colonne chromatographique, ce dernier étant très polaire et l'ester boronique peu stable sur la silice. La purification se fait donc par recristallisation dans le méthanol froid. Le composé **28** est alors obtenu avec un rendement de 55 %.

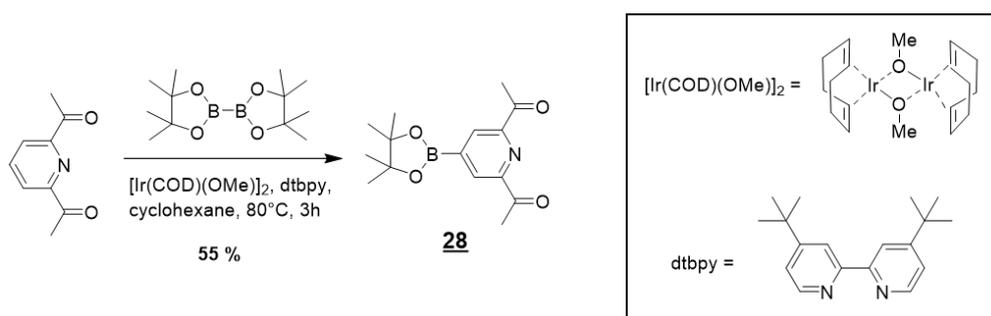


Figure 4.6 : Borylation directe de la position 4 de la diacétylpyridine catalysée à l'iridium ¹⁷⁴.

La diacétylpyridine borylée **28** étant synthétisée, il est maintenant possible de la coupler aux colorants *via* les voies de synthèse présentées en figures 4.7. Il s'agit, dans un premier temps, de déprotéger la position 5 du thiophène terminal en utilisant le fluorure de tétra-*n*-butylammonium afin d'obtenir les composés ^{tBu}**AM3** et ^{tBu}**pRK3** avec des rendements quasi-quantitatifs. Ces composés sont ensuite

fonctionnalisés par bromation avec du NBS en conditions douces. Les composés **tBuAM3-Br** et **tBupRK3-Br** sont isolés avec des rendements de 76 et 92 % respectivement après purification par colonne chromatographique de silice. Enfin, les composés bromés sont engagés dans un couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec la diacétylpyridine borylée **28**. Les composés **tBuAM3-DAP** et **tBupRK3-DAP** sont ensuite purifiés par colonne chromatographique sur silice afin d'être isolés purs avec des rendements de 88 et 87 % respectivement. A nouveau, le spectre RMN ¹H de ces composés (en annexe A13 et A14) présentent les signaux caractéristiques de la diacétylpyridine avec les six protons acétyle sortant à 2,78 ppm et 2,80 ppm et les deux protons présents sur la pyridine sortant à 8,48 ppm et 8,40 ppm pour **tBuAM3-DAP** et **tBupRK3-DAP** respectivement.

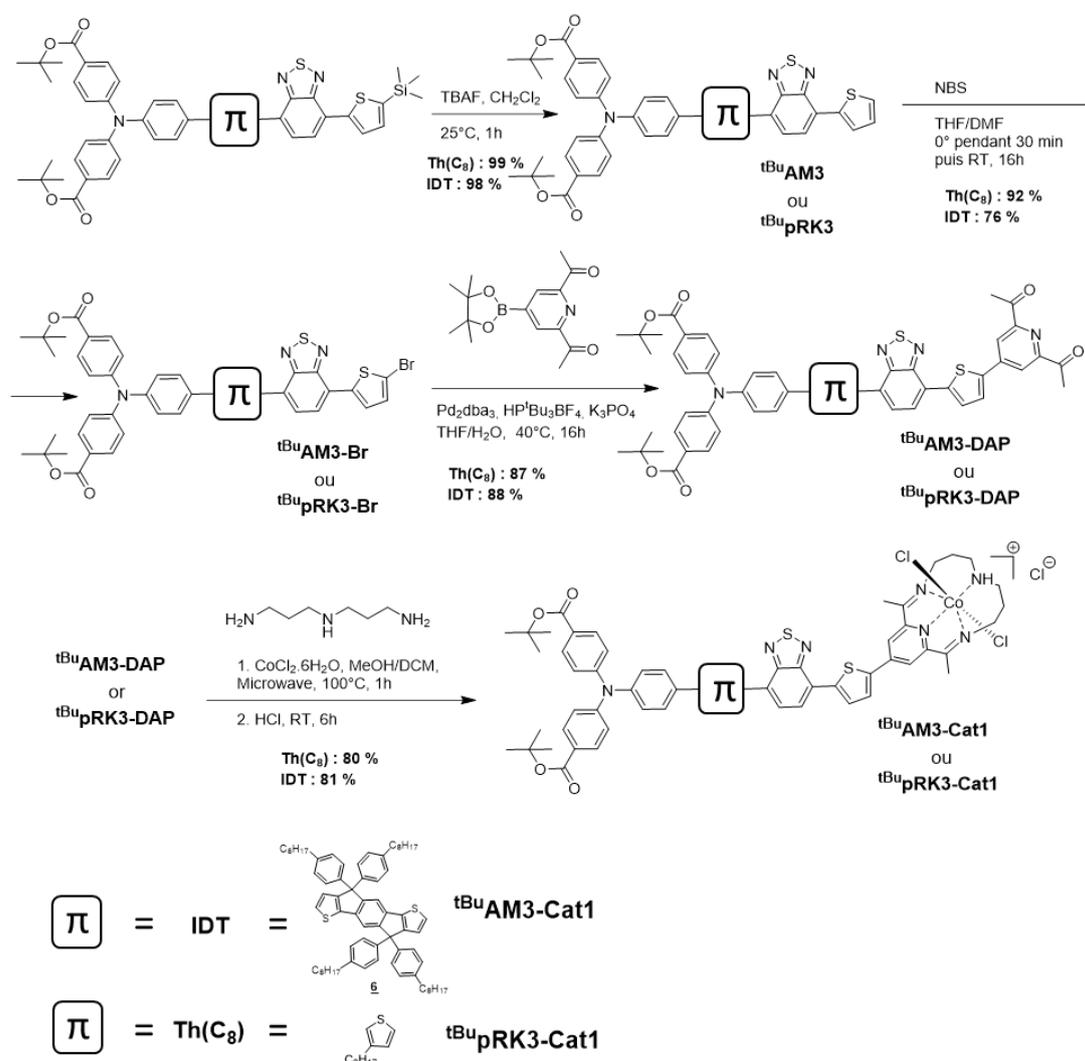


Figure 4.7 : Voie de synthèse des dyades moléculaires **tBuAM3-Cat1** et **tBupRK3-Cat1**.

En ce qui concerne la dernière étape, la macrocyclisation par condensation de la bis(3-aminopropyl)amine sur la diacétylpyridine, elle sera réalisée dans un réacteur à micro-ondes. Dans ces conditions, la réaction ne dure qu'une heure et est réalisée dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol sans présence d'acide acétique. Même si les structures sont hypothétiquement moins sujettes à l'hydrolyse, ces changements de conditions de réaction devraient, au minimum, limiter les dégradations possibles sur la structure des colorants. Après une heure de réaction, le suivi par chromatographie sur couche mince de silice indique que tout le réactif (^{tBu}AM3-DAP ou ^{tBu}pRK3-DAP) est consommé. Une fois sorti du réacteur, quelques gouttes d'acide chlorhydrique sont ajoutées au mélange réactionnel, et un bullage d'air dans ce dernier est réalisé pendant 4 à 5 heures afin d'obtenir un complexe de cobalt(III). Un rapide lavage aqueux du milieu réactionnel est réalisé afin de retirer l'excès de bis(3-aminopropyl)amine, d'acide chlorhydrique et de sel de cobalt. Les composés ^{tBu}AM3-Cat1 et ^{tBu}pRK3-Cat1 sont alors isolés avec des rendements de 81 et 80 % respectivement. Les structures moléculaires de ces deux dyades sont assez difficiles à caractériser par RMN car ces dyades possèdent, à la fois des chaînes alkyles hydrophobes et un complexe chargé positivement, donc hydrophile. Cette dualité entraîne des problèmes de solubilité dans les solvants usuels, il est donc difficile d'obtenir un spectre RMN bien défini. Des mélanges de solvants deutérés ont été utilisés pour améliorer la résolution des spectres mais ces derniers restent difficiles à interpréter. Cependant, le fait que **Cat1** soit un complexe positivement chargé, la spectrométrie de masse s'avère être plus simple à mettre en œuvre. C'est ainsi que les structures des dyades sont caractérisées (voir partie expérimentale et annexe A17 et A18), le signal à 2065,3 m/z correspondant à [^{tBu}AM3-Cat1]⁺ et le signal à 1033,2 m/z correspond au composé [^{tBu}AM3-Cat1+H⁺]²⁺. En ce qui concerne ^{tBu}pRK3-Cat1, le signal à 1242,7 m/z correspond bien à [^{tBu}pRK3-Cat1]⁺.

2.2. Synthèse de AM5-Cat1

Comme énoncé lors du chapitre 2, la synthèse de la dyade moléculaire **AM5-Cat1** n'a pu se faire de la même façon que pour les autres dyades, c'est-à-dire synthétiser le colorant puis coupler le catalyseur **Cat1**. La dyade **AM5-Cat1** a été synthétisée en intégrant la diacétylpyridine au groupement électro-accepteur dès le début de la synthèse.

La première partie de la synthèse se concentre sur la partie électro-donneuse de la molécule (figure 4.8). L'IDT **6** est fonctionnalisé par lithiation puis une substitution électrophile est réalisée avec le 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolane (iPrOBpin) afin d'obtenir le composé borylé correspondant. Ce dernier est alors directement engagé dans un couplage croisé de Suzuki-Miyaura avec la triphénylamine bromée **2**. Après purification sur colonne chromatographique de silice, le

composé **29** est obtenu pur avec un rendement de 61 %. Ce composé est alors fonctionnalisé par un brome en utilisant du NBS en conditions douces. Cette bromation est quasi-quantitative et le composé **30** est purifié par chromatographie sur gel de silice.

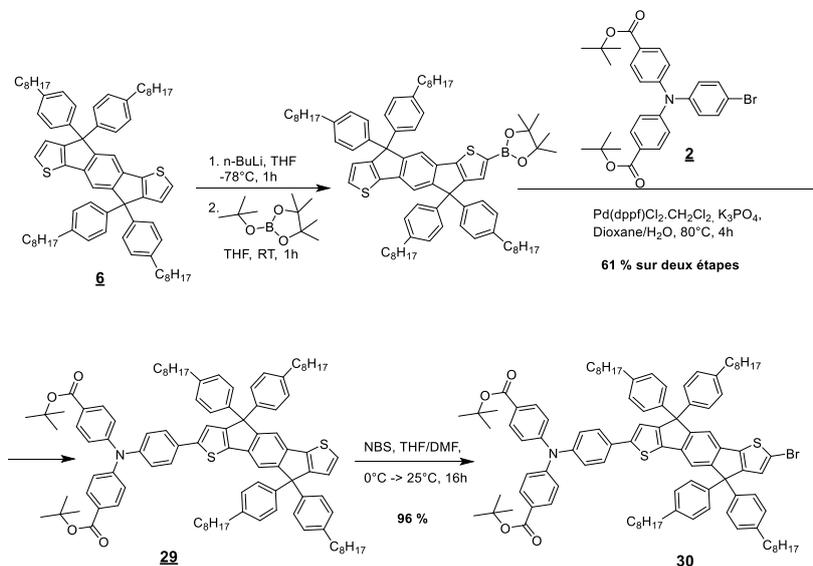


Figure 4.8 : Voie de synthèse du composé électro-donneur **30**.

La seconde partie de la synthèse se concentre sur la partie électro-acceptrice (figure 4.9). La première étape est un couplage croisé de Suzuki-Miyaura entre le 1-bromo-4-iodobenzène et un équivalent de diacétylpyridine borylée **28**. La réaction est régiosélective vis-à-vis de l'iode, le produit **31** est largement majoritaire, obtenu avec 76 % de rendement après purification par colonne chromatographique de silice. Le composé bromé **31** est alors engagé dans un second coupage croisé de Suzuki-Miyaura avec un équivalent du produit commercial (Bpin)₂BTD. Cette étape de synthèse pose d'importants problèmes de solubilité. En effet, le (Bpin)₂BTD n'est initialement pas très soluble dans les solvants usuels. Les produits mono et di-substitués le sont encore moins du fait de la possibilité d'interactions par π -stacking dus à l'extension de la conjugaison créée par la diacétylpyridine. De ce fait, la séparation par chromatographie sur colonne de silice s'avère complexe. Il faut trouver le mélange de solvant pour lequel la solubilité des composés est relativement bonne tout en permettant la séparation des différents produits. Par ailleurs, la stabilité des esters boroniques sur la silice, légèrement acide, n'est pas très bonne, ce qui ajoute de la difficulté à cette étape de synthèse. Après plusieurs essais dans différentes conditions, le rendement maximal atteint pour cette étape et l'obtention du produit **32** est de 25 %.

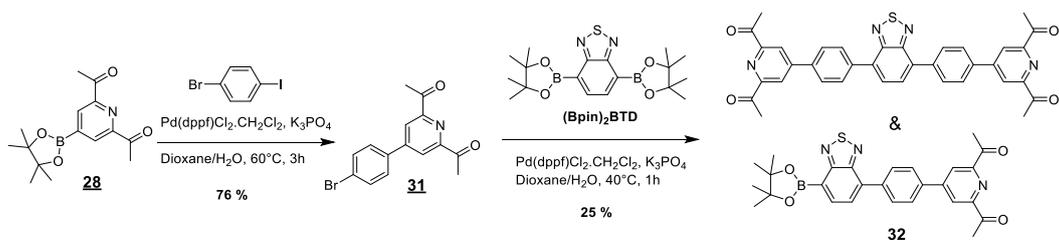


Figure 4.9 : Voie de synthèse du composé électro-attracteur **32**.

Enfin, un dernier couplage croisé de Suzuki-Miyaura est alors réalisé entre la partie électro-donneuse **30** et la partie électro-acceptrice **32** (figure 4.10). Comme observé précédemment durant les synthèses des autres colorants, cette étape de couplage entre les parties électro-donneuse et électro-acceptrice fait passer la solution de réaction d'une couleur légèrement orangée à intensément rouge, indiquant que le couplage a bien lieu. Le composé **^tBuAM5-DAP** est alors purifié par colonne chromatographique de silice et isolé avec un rendement de 34 %. A ce stade, la RMN du proton (en annexe A15) est propre et confirme la structure de la molécule, notamment les signaux à 8,54 (intégrant pour 2 protons) et 2,85 ppm (intégrant pour 6 protons), caractéristiques de la diacétylpyridine. Pour finir, la macrocyclisation est réalisée comme précédemment en conditions micro-ondes, à 100°C pendant une heure. Après oxydation à l'air du centre catalytique en présence d'acide chlorhydrique, lavage à l'eau et extraction au dichlorométhane, le composé **^tBuAM5-Cat1** est isolé pur sous forme de solide rouge violacé.

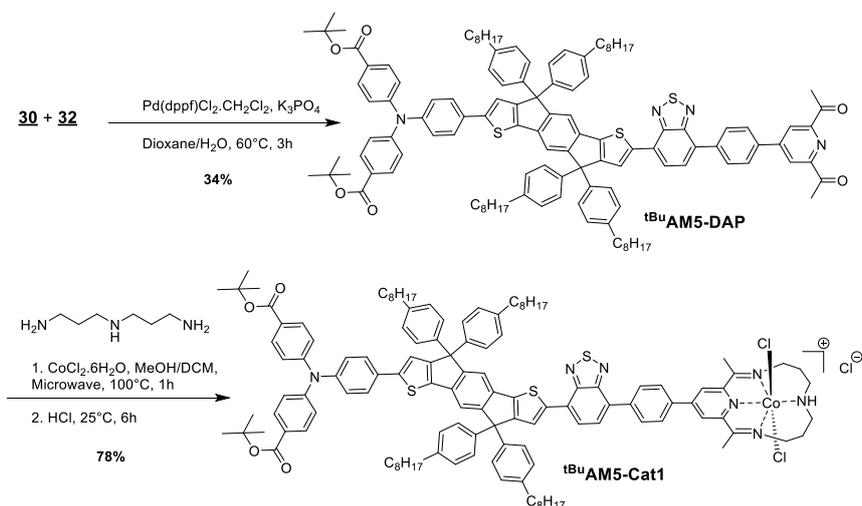


Figure 4.10 : Voie de synthèse de la dyade moléculaire **^tBuAM5-Cat1**.

Les caractérisations structurales de la dyade **^tBuAM5-Cat1** se font également par spectrométrie de masse (en annexe A19). Le signal à $m/z = 2059,5$ correspond bien au produit attendu [**^tBuAM5-Cat1**]⁺.

2.3. Caractérisations optoélectroniques

Comme pour les colorants synthétisés au cours du deuxième chapitre, les propriétés optoélectroniques des dyades moléculaires sont déterminées par absorption UV-Vis, émission, et voltampérométrie cyclique.

2.3.1. Caractérisations optiques

Les spectres d'absorption UV-Vis des dyades moléculaires ^tBuAM3-Cat1, ^tBupRK3-Cat1 et ^tBuAM5-Cat1 sont enregistrés dans le dichlorométhane (figure 4.11). Leurs coefficients d'extinction molaire sont également déterminés suivant le protocole se trouvant en partie expérimentale dans le dichlorométhane et dans la solution de désorption (0,1 M d'acide phénylphosphonique dans le THF) et sont résumés dans le tableau 4.1.

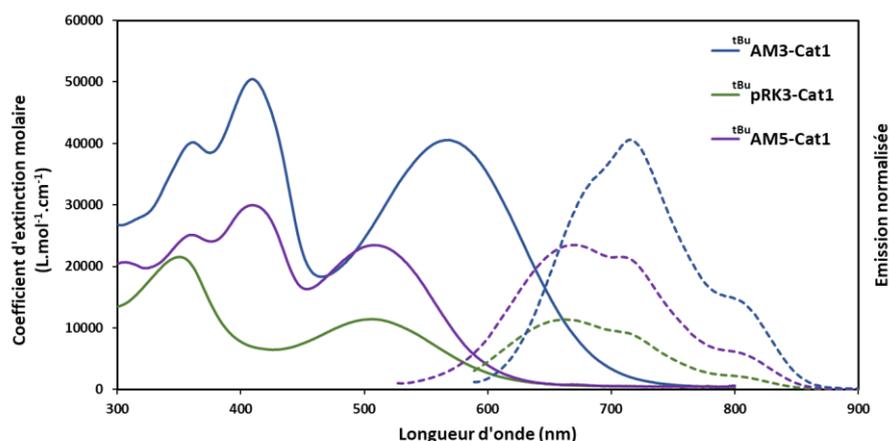


Figure 4.11 : Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des dyades moléculaires enregistés dans le dichlorométhane à 20 µM à 25 °C. La longueur d'excitation pour les spectres d'émission est λ_{ICT} des colorants.

Colorant	$\lambda_{\pi-\pi^*}$ (nm)	$\epsilon_{\pi-\pi^*}$ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{ICT} (nm)	ϵ_{ICT} ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$\lambda_{\text{émission max}}$ (nm)	Intensité $\lambda_{\text{émission}}$	λ_{0-0} (nm)	E_{0-0} (eV)
^t BuAM3-TMS	416	44 600	528	40 800	675	556	607	2,04
^t BuAM3-Cat1	410	50 500	569	40 600	717	35	646	1,92
^t BupRK3-TMS	348	64 600	479	28 300	648	920	561	2,21
^t BupRK3-Cat1	351	21 600	507	11 400	667	28	592	2,10
^t BuAM5-Cat1	409	30 000	507	23 500	670	63	588	2,11

Tableau 4.1 : Mesures UV-Vis et d'émission pour les dyades ^tBupRK3-Cat1, ^tBuAM3-Cat1 et ^tBuAM5-Cat1 réalisées dans le dichlorométhane. Pour les émissions, une concentration de 20 µM a été utilisée, avec une longueur d'onde d'excitation correspondant à λ_{ICT} de chaque composé. Les paramètres d'acquisition du fluorimètre sont identiques pour toutes les mesures.

Pour chaque dyade, un décalage bathochrome de 30 à 40 nm de la bande d'absorption ICT est observé par rapport au colorant. Ce décalage est certainement dû à l'extension de la conjugaison de la molécule apportée par le catalyseur. Cela implique que le colorant et le catalyseur sont électriquement couplés.

Un autre point à noter est la comparaison entre le spectre d'absorption de ^{tBu}**AM3-Cat1** (trace bleue sur la figure 4.11) et ^{tBu}**AM5-Cat1** (trace violette sur la figure 4.11). La bande d'absorption π - π^* est localisée au même endroit aux alentours de 410 nm. Cependant, la bande ICT de ^{tBu}**AM5-Cat1** est décalée d'environ 60 nm vers les petites longueurs d'onde. Ce décalage hypsochrome peut être expliqué par la différence de conjugaison entre l'accepteur BTD-thiophène de **AM3** et BTD-benzène de **AM5**. Le benzène formant un angle dièdre plus important que le thiophène (20° contre 0,2°) (figure 2.8), la conjugaison de la structure moléculaire en est impactée, ce qui peut créer ce décalage. Une autre explication pourrait être que les formes quinoidales du thiophène permettent une plus grande délocalisation électronique que les formes aromatiques du benzène ¹⁷⁸. Il est aussi possible que ce décalage de 60 nm soit le résultat des deux phénomènes.

Enfin, les spectres d'émissions de chaque dyade sont enregistrés dans le dichlorométhane à 25 °C et également reportés en figure 4.11. En comparaison avec les spectres d'émission des colorants, une extinction partielle de luminescence (ou « quench ») du spectre d'émission des dyades moléculaires est observée. Ce phénomène a déjà été observé dans des travaux antérieurs du groupe SolHyCat sur des systèmes moléculaires similaires, où il a été montré que ce n'était pas dû à un transfert d'électron photo-induit ^{126,179}. Cependant, ces travaux ont été réalisés avec des structures non-conjuguées. Pour les dyades ^{tBu}**AM3-Cat1** et ^{tBu}**pRK3-Cat1**, des études spectroscopiques plus poussées seraient nécessaires.

2.3.2. Caractérisations électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des dyades moléculaires sont évaluées par voltampérométrie cyclique dans une solution de *n*Bu₄NPF₆ à 0,1 M dans le DCM à 25°C avec une électrode de travail au platine. Les expériences ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹. Le composé ferrocène est ajouté dans la solution comme étalon interne afin de mesurer les potentiels par rapport au ferrocène. Les potentiels par rapport à NHE sont toujours calculés suivant $E(V \text{ vs NHE}) = E(V \text{ vs Fc}^{+/0}) + 0,54$ ⁸³. Les valeurs trouvées sont indiquées dans le tableau 4.2 ci-dessous.

Colorant	Dye/Dye ⁻	Co(II)/Co(I)	Co(III)/Co(II)	Dye ⁺ /Dye	Dye ²⁺ /Dye ⁺
	V vs Fc ^{+/0} (V vs NHE)				
Cat1	-	-0,94 (-0,40)	-0,46 (0,08)	-	-
^t BuAM3-TMS	-1,76 (-1,22)	-	-	0,24 (0,78)	0,47 (1,01)
^t BuAM3-Cat1	-1,67 (-1,13)	-0,73 (-0,19)	-0,45 (0,09)	0,21 (0,75)	0,50 (1,04)
^t BupRK3-TMS	-1,78 (-1,24)	-	-	0,41 (0,95)	0,70 (1,24)
^t BupRK3-Cat1	-1,55 (-1,01)	-0,83 (-0,29)	-0,49 (0,05)	0,39 (0,93)	0,62 (1,16)
^t BuAM5-Cat1	-1,64 (-1,10)	-0,98 (-0,44)	N.D.	0,17 (0,71)	0,41 (0,95)

Tableau 4.2 : Potentiels redox des dyades moléculaires ^tBuAM3-Cat1, ^tBupRK3-Cat1 et ^tBuAM5-Cat1 mesurés dans le dichlorométhane à 25 °C avec une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹. Du ferrocène est ajouté en fin d'expérience comme étalon interne. La conversion Fc^{+/0} est calculée selon $E(V \text{ vs NHE}) = E(V \text{ vs Fc}^{+/0}) + 0,54$ dans le DCM⁸³.

Il est bon de noter que ces mesures ont été difficiles à réaliser car la résolution des différents processus électrochimiques sont faiblement définis. Néanmoins, les potentiels redox des couples Co(III)/Co(II) et Co(II)/Co(I) du catalyseur **Cat1** non-substitué ont, dans un premier temps, été mesurés. Les valeurs mesurées de 0,08 et -0,40 V vs NHE respectivement sont en adéquation avec la littérature⁸³. Un léger décalage est observé pour le couple Co(II)/Co(I) lorsqu'intégré dans les dyades moléculaires ^tBuAM3-Cat1 et ^tBupRK3-Cat1. Par ailleurs, les potentiels de réduction (Dye/Dye⁻) de ces mêmes dyades sont également un petit peu plus bas que les potentiels de réduction des colorants ^tBuAM3-TMS et ^tBupRK3-TMS correspondant. Ces légers décalages allant de +0,1 à +0,2 V sur les potentiels du centre catalytique peuvent provenir du fait que ces dyades moléculaires sont entièrement conjuguées¹⁸⁰. Les orbitales frontières et les transferts électroniques associés peuvent être modifiés à cause des interactions avec les orbitales du cobalt. Pour ce qui est des potentiels d'oxydation des dyades, ils sont similaires à ceux des colorants, indiquant que l'introduction du centre catalytique n'influe que la partie électro-acceptrice des dyades moléculaires.

En ce qui concerne ^tBuAM5-Cat1, le potentiel redox du couple Co(III)/Co(II) n'a pu être déterminé lors de l'expérience de voltampérométrie cyclique par manque de résolution, ne possédant qu'une faible quantité de produit. Les potentiels d'oxydation sont proches de ceux de la dyade ^tBuAM3-Cat1, correspondant au même groupement électro-donneur.

La figure 4.12 ci-dessous présente les forces motrices de l'injection de trous dans la bande de valence du NiO (ΔG_{inj}) et de la réduction du catalyseur (ΔG_{red}). Ces forces motrices sont calculées suivant ΔG_{inj}

$= e[E_{FB}(\text{NiO}) - E(\text{PS}^*/\text{PS}^-)]$, où $E_{FB}(\text{NiO}) = 0,46 \text{ V vs NHE}$ à pH 5,5¹¹⁷ et $E(\text{PS}^*/\text{PS}^-) = E(\text{PS}/\text{PS}^-) + E_{0-0}$, et $\Delta G_{\text{red}} = e[E(\text{PS}/\text{PS}^-) - E(\text{Co(II)}/\text{Co(I)})]$ où $E(\text{Co(II)}/\text{Co(I)}) = -0,40 \text{ V vs NHE}$ ¹⁴⁶.

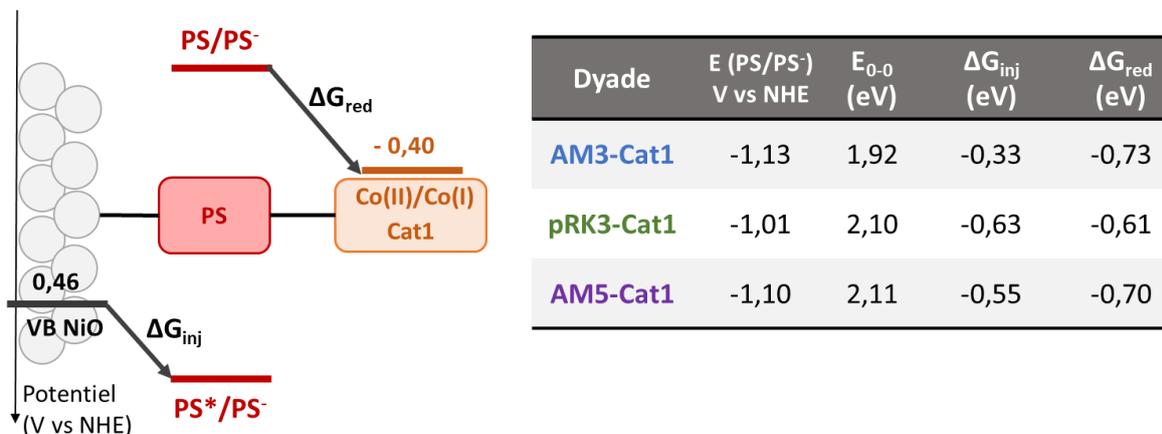


Figure 4.12 : Diagramme énergétique des dyades moléculaires ^{tBu}AM3-Cat1, ^{tBu}pRK3-Cat1 et ^{tBu}AM5-Cat1.

Globalement, ces caractérisations confirment que les conditions thermodynamiques requises pour le bon fonctionnement des systèmes étudiés en DS-PEC sont respectées. Comme démontré sur le diagramme énergétique en figure 4.12, les ΔG_{inj} sont assez conséquents sauf pour **AM3-Cat1** qui est un peu plus faible. Les ΔG_{red} sont, eux, encore plus importants, entre 0,60 et 0,75 eV, ce qui devrait permettre la génération du complexe Co(I), point d'entrée du cycle catalytique.

Les dyades ^{tBu}AM3-Cat1, ^{tBu}pRK3-Cat1 et ^{tBu}AM5-Cat1 ont été synthétisées et leurs propriétés optoélectroniques caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-Vis, d'émission et par voltampérométrie cyclique. Elles doivent maintenant être testées pour la production photo-électrochimique d'hydrogène.

2.4. Performances des dyades en DS-PEC

Les tests d'activité photo-électrochimiques sont réalisés sur les dyades **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1**. Par manque de produit et de temps, la dyade **AM5-Cat1** n'a pu être testée. Afin de s'assurer du bon fonctionnement des électrodes de NiO fabriquées pour cette étude, des tests d'activité complémentaires sont réalisés avec la dyade de référence **T2R-Cat1**, déjà reportée⁸³ et synthétisée au laboratoire par un autre étudiant.

2.4.1. Préparation des films sensibilisés de NiO

Afin d'immobiliser les dyades moléculaires sur les électrodes de NiO, les esters *tert*-butyliques sont hydrolysés en acides carboxyliques grâce à l'acide trifluoroacétique. L'hydrolyse est suivie par chromatographie sur couche mince jusqu'à conversion complète des esters (environ quatre à cinq heures). Le milieu réactionnel est lavé à l'eau afin d'enlever l'excès d'acide, puis extrait au dichlorométhane. Les produits **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** sont ainsi isolés quasi-quantitativement. Comme expliqué au début de ce chapitre, les dyades moléculaires sont alors immobilisées sur les électrodes de NiO en laissant tremper ces dernières dans un bain de sensibilisation au chloroforme et éthanol contenant 0,5 mM de la dyade moléculaire étudiée pendant 18 heures. Les électrodes sont ensuite rincées au chloroforme puis à l'éthanol avant d'être séchées puis coupées en deux, une moitié servant au test photo-électrochimique et la seconde moitié à la détermination de la quantité de dyade moléculaire ancrée sur l'électrode.

En considérant les quantités de greffage des dyades **AM3-Cat1**, **pRK3-Cat1** et **T2R-Cat1** sur des électrodes de NiO résumées dans le tableau 4.3, les mêmes tendances que pour les colorants seuls sont observées. **AM3-Cat1** présente un dyad loading trois fois plus faible que **pRK3-Cat1** sur les électrodes du lot A (2,5 nmol.cm⁻² contre 7,5 nmol.cm⁻² respectivement). Sur les électrodes du lot B, **T2R-Cat1** présente un dyad loading presque deux fois plus important que **pRK3-Cat1** (8,5 nmol.cm⁻² contre 4,5 nmol.cm⁻² respectivement). Enfin, en considérant seulement la dyade **pRK3-Cat1**, des différences sont remarquées entre les lots de NiO, le lot A présentant un dyad loading presque deux fois plus important que les lots B et C (7,5 nmol.cm⁻² contre 4,5 nmol.cm⁻² et 4,0 nmol.cm⁻² respectivement). Ces valeurs restent tout de même dans l'ordre de grandeur de la littérature et seront à prendre en considération lors de l'analyse des expériences photo-électrochimiques menées par la suite.

2.4.2. Expériences photo-électrochimiques

Une fois les contacts réalisés sur les électrodes, les tests photo-électrochimiques sont conduits de la même façon que présentée dans le chapitre 3. Pour des raisons de comparaison avec les systèmes préalablement publiés par le groupe SolHyCat^{83,87}, l'électrolyte utilisé ici est une solution tampon aqueuse contenant de l'acide *N*-morpholino éthanesulfonique (MES) à 0,1 M et du chlorure de sodium à 0,1 M. Les conditions d'irradiation sont les mêmes qu'utilisées précédemment, une fenêtre de 400 à 800 nm avec une puissance incidente de 0,65 mW.cm⁻².

Les expériences de voltampérométrie à balayage linéaire sont enregistrées sans irradiation, sous irradiation continue et sous irradiation discontinue (en annexe A23). L'aspect des différentes courbes obtenues pour **pRK3-Cat1** et **AM3-Cat1** sont relativement similaires à celui de **T2R-Cat1**, avec un maximum observé aux alentours de -0,4 V vs Ag/AgCl (= 0,14 V vs RHE).

Les mesures chronoampérométriques sur 10 minutes au potentiel fixe de 0,14 V vs RHE sont ensuite réalisées (figure 4.13).

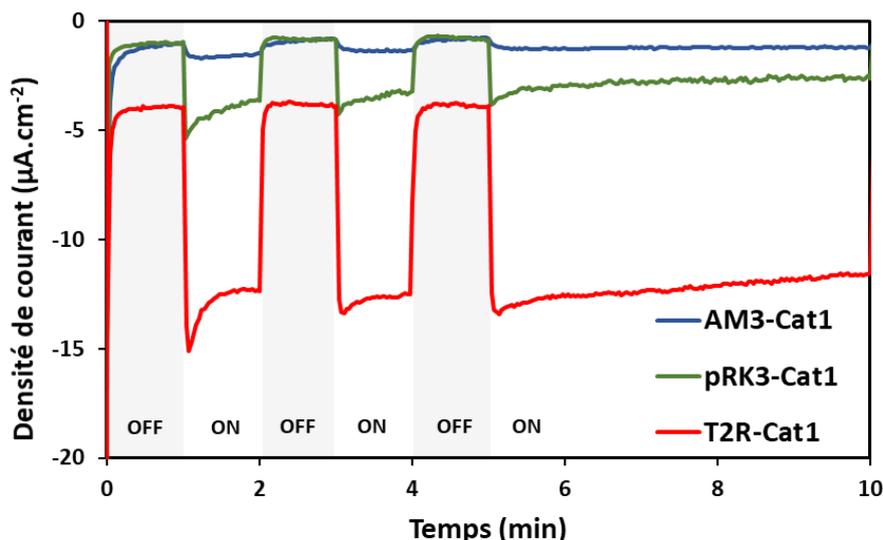


Figure 4.13 : Chronoampérométries de dix minutes réalisées avec des électrodes de NiO sensibilisées par les dyades moléculaires. Potentiel appliqué de +0,14 V vs RHE, solution tampon MES à pH de 5,5.

De prime abord, une différence de densité de photocourant d'un facteur quatre est observée entre **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** (environ 1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ contre 4 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). La dyade **T2R-Cat1**, quant à elle, exhibe une densité de courant d'environ 8 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, correspondant à la valeur reportée dans la littérature⁸³. Cependant, en prenant en compte la quantité de dyade à la surface des films de NiO, ces différences s'amenuisent oscillant entre 0,5 et 1 $\mu\text{A}\cdot\text{nmol}^{-1}$.

Les dyades moléculaires **AM3-Cat1**, **pRK3-Cat1** et **T2R-Cat1**, servant toujours de référence, ont ensuite été testées pour la production d'hydrogène à travers des expériences de chronoampérométrie de deux heures sous irradiation continue. Les mêmes conditions opératoires sont utilisées, à savoir une solution tampon aqueuse à un pH de 5,5 contenant 0,1 M de MES et 0,1 M de NaCl comme électrolyte, une irradiation de 400 à 800 nm avec une puissance incidente de 65 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et un potentiel appliqué fixe de 0,14 V vs RHE (figure 4.14).

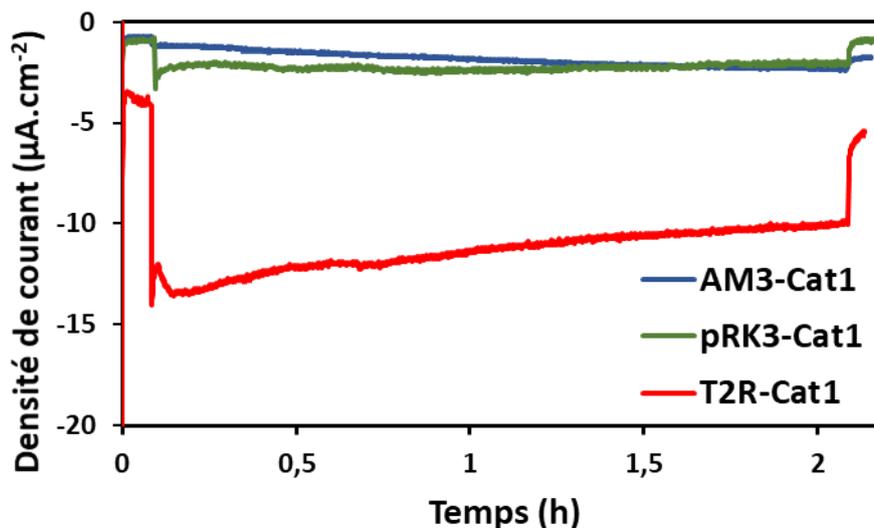


Figure 4.14 : Chronoampérométrie de 2h pour les dyades **AM3-Cat1** (en bleu), **pRK3-Cat1** (en vert) et **T2R-Cat1** (en rouge) sur NiO. Potentiel appliqué de +0,14 V vs RHE, solution tampon MES à pH de 5,5.

Les mêmes densités de courant ont été enregistrées, $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour **AM3-Cat1**, $3\text{-}4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour **pRK3-Cat1** et de $9 \text{ à } 6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour **T2R-Cat1**. Cela dit, le photocourant de **pRK3-Cat1** démontre une bonne stabilité sur les 2h alors que le photocourant enregistré pour **T2R-Cat1** décroît d'environ un tiers sur la même durée. La quantité d'hydrogène produit est mesurée en fin d'expérience, par chromatographie en phase gazeuse pour la phase gaz, et grâce à une sonde à hydrogène pour l'hydrogène dissous dans l'électrolyte. Les résultats des différentes expériences sont reportés dans le tableau 4.3 ci-dessous.

Colorant	Electrode	Dyad loading (nmol.cm ⁻²)	H ₂ dans l'espace de tête à 2h (nmol.cm ⁻²)	H ₂ en solution à 2h (nmol.cm ⁻²)	Charge (mC.cm ⁻²)	F.E. (%)	TON(Co)
AM3-Cat1	NiO A5	2,6	0	0,4	13	-	-
AM3-Cat1	NiO A6	2,8	0	1,0	14	-	-
pRK3-Cat1	NiO A7	7,4	0	0,3	59	-	-
pRK3-Cat1	NiO A8	7,6	0	0,3	43	-	-
pRK3-Cat1	NiO A11	6,4	0	N.D.	N.D.	-	-
pRK3-Cat1	NiO B3	4,5	0	1,1	20	-	-
pRK3-Cat1	NiO B4	4,2	2,5	1,4	16	4,7	0,9
pRK3-Cat1	NiO C1	3,9	4,5	1,7	20	6,1	1,6
pRK3-Cat1	NiO C2	3,9	4,3	1,9	16	7,7	1,6
T2R-Cat1	NiO B1	8,4	33	8,6	82	10	5,0
T2R-Cat1	NiO B2	8,8	28	9,7	33	22	4,2

Tableau 4.3 : Performances des dyades moléculaires **AM3-Cat1**, **pRK3-Cat1** et **T2R-Cat1**.

Les premières mesures réalisées avec **AM3-Cat1** confirment la faible activité photo-électrochimique observée en LSV. Aucune production d'hydrogène n'est observée, que ce soit en phase gazeuse ou dissous dans l'électrolyte. Les mêmes résultats ont été observés pour la dyade **pRK3-Cat1** sur les électrodes de NiO du même lot (Lot A). Bien que la quantité de dyades moléculaires sur ces électrodes du lot A soit la plus importante, il semblerait qu'il y ait un problème avec ce lot interdisant la production d'hydrogène. Pour le second lot d'électrodes de NiO alors utilisé (lot B) avec **pRK3-Cat1**, le premier test n'a rien donné et le second a donné très peu d'hydrogène ($3,9 \text{ nmol.cm}^{-2}$ sur 2h). Deux tests ont alors été réalisés avec la dyade moléculaire référence **T2R-Cat1** sur ce même lot B, démontrant, cette fois-ci de l'hydrogène. Les performances mesurées sont environ deux fois moins bonnes par rapport à la publication (autour de 40 nmol.cm^{-2} d'hydrogène produit en 2h contre 180 nmol.cm^{-2} d'hydrogène produit en 4h)⁸³, toutefois, de l'hydrogène a tout de même été produit, démontrant que le problème ne provient pas des électrodes. Deux derniers tests ont été réalisés avec des électrodes provenant d'un troisième lot (lot C, utilisé pour l'étude DS-PEC réalisée dans le chapitre 3) sensibilisées avec la dyade **pRK3-Cat1**. Cette fois, un petit peu plus d'hydrogène a été produit (environ 6 nmol.cm^{-2} en 2h) avec des rendements faradiques entre 6 et 7 %. Ces performances sont décevantes par rapport aux attentes placées dans ces systèmes.

2.5. Pistes d'élucidation de ces faibles performances photo-électrochimiques

Pour essayer de comprendre pourquoi l'activité photo-électrochimiques des dyades moléculaires **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** n'est pas bonne, différentes hypothèses ont été émises.

- *Electrodes de NiO*

Pour ces tests d'activité, plusieurs lots d'électrodes de NiO ont été fabriqués et testés. Suite aux premiers tests non concluants réalisés avec les électrodes du lot A, ne montrant quasiment pas de photocourant et aucune production d'hydrogène, l'hypothèse d'électrodes de NiO défectueuses a tout d'abord été émise. Un second lot d'électrodes (lot B) a été fabriqué. Cette fois, il y a production de photocourant avec la dyade **pRK3-Cat1**. Cependant, aucune, ou alors très faible, production d'hydrogène n'est relevée. De ce fait, des tests de production d'hydrogène avec des électrodes du même lot B ont été réalisées avec la dyade moléculaire référence, **T2R-Cat1**, déjà étudiée et publiée par le groupe⁸³. Lors de ces tests, de l'hydrogène a bel et bien été produit, certes avec des performances en deçà des valeurs précédemment publiées par le groupe. Cette activité prouve néanmoins que le lot d'électrodes n'est pas défectueux. Enfin, un troisième lot d'électrode (lot C) fût

fabriqué et testé avec **pRK3-Cat1**. Cependant, seulement une très faible production d'hydrogène a été relevée. Par ailleurs, il s'agit du lot d'électrodes également utilisées pour les tests d'activité réalisés dans le chapitre 3 où les systèmes étudiés ont, eux, démontré une production d'hydrogène (tableau 3.6). Ces observations excluent que les films de NiO puissent être à l'origine des faibles performances obtenues.

- *Niveaux d'énergie et thermodynamique*

Il est possible que les niveaux énergétiques des dyades moléculaires changent légèrement avec l'introduction du catalyseur et qu'apparaissent alors des contraintes thermodynamiques ne permettant plus les transferts électroniques. Cependant, les voltampérométries cycliques réalisées avec les dyades moléculaires en solution et les calculs des forces motrices (figure 4.12) ne semblent pas indiquer de problèmes allant dans ce sens.

- *Transfert électronique du colorant au catalyseur*

Si les exigences thermodynamiques pour les transferts électroniques semblent être respectées, il est possible qu'il s'agisse d'un problème de cinétique de ces transferts. Il est connu que l'injection de trou du colorant excité dans la bande de valence du NiO est un processus ultra-rapide (de la centaine de femto-secondes à une dizaine de pico-secondes), confirmé par les études spectroscopiques réalisées sur différentes photocathodes de la littérature^{126,179}. Le communément admis et caractérisé pour l'un des systèmes publiés par le groupe SolHyCat (**T2R-Cat1**) est donc initié par cette injection de trou, suivi de la réduction du catalyseur par le colorant réduit formé intermédiairement, comme présenté dans la partie gauche de la figure 4.15. Or, mes dyades moléculaires **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** possèdent une différence majeure avec celles de la littérature, telle que **T2R-Cat1**, elles sont entièrement conjuguées. Cette conjugaison du catalyseur avec le système push-pull modifie l'électronique du système, et un autre mécanisme alternatif présenté dans la partie droite de la figure 4.15, pourrait alors être mis en jeu.

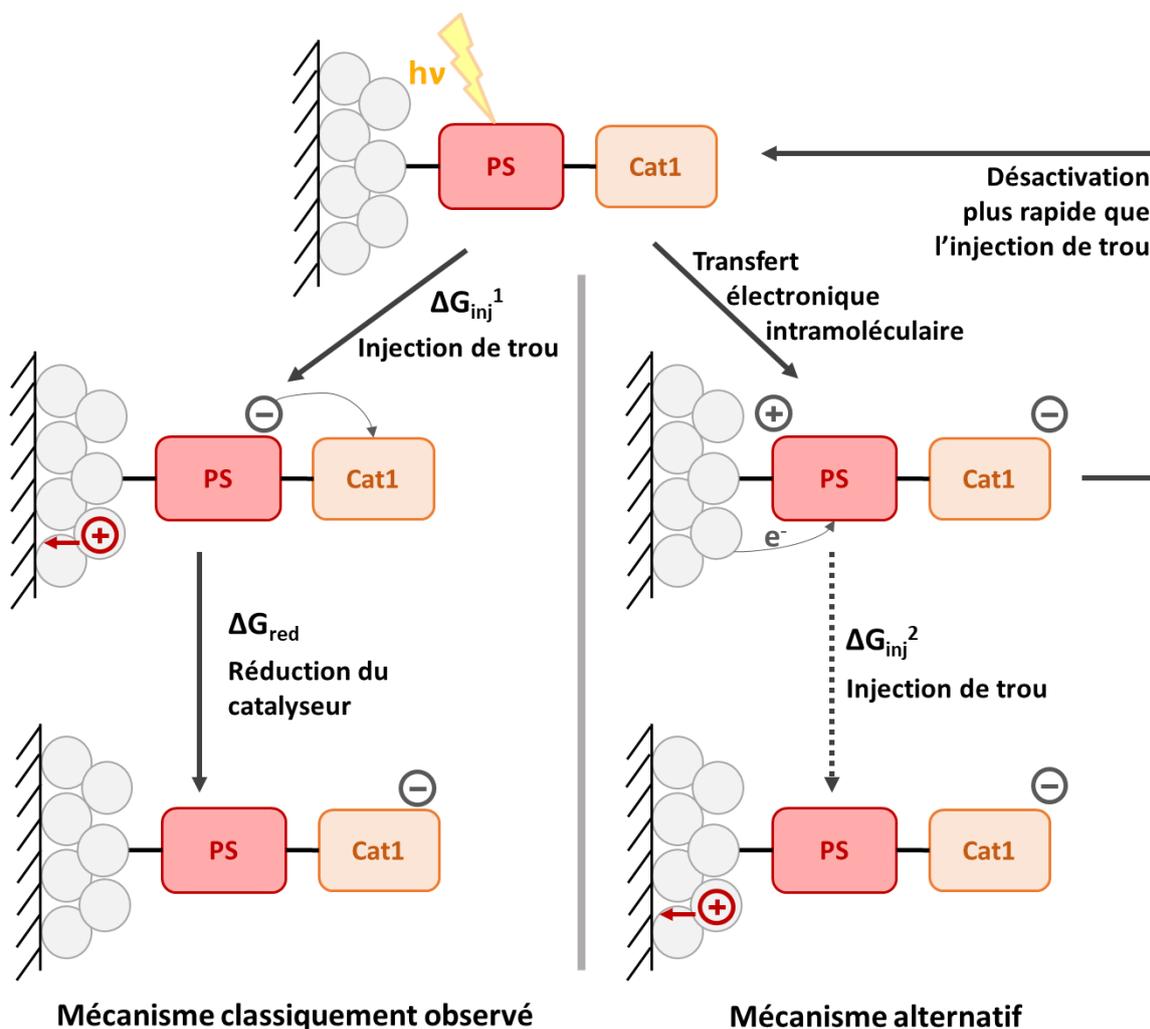


Figure 4.15 : Représentation des différents processus photo-induits pour la génération du catalyseur réduit.

Dans ce mécanisme alternatif, l'excitation de la dyade initie un transfert électronique intramoléculaire de la triphénylamine directement sur le catalyseur. A partir de là, deux processus sont possibles afin de régénérer le colorant dans son état fondamental. Soit l'injection de trou intervient, soit la recombinaison de charges intramoléculaire est plus rapide et conduit à la désactivation du système et le retour à la case départ. Un phénomène similaire a déjà été observé dans la littérature pour une photocathode où un colorant push-pull et un catalyseur sont co-greffés à la surface du film de NiO⁹². Le choix entre ces deux voies va dépendre des cinétiques respectives de l'injection de trou et de la recombinaison intramoléculaire. La dyade moléculaire étant entièrement conjuguée, il est possible que ce processus de désactivation soit extrêmement rapide et cette hypothèse pourrait expliquer la faible activité photo-électrochimique enregistrée pour mes dyades moléculaires **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1**. Ceci devra être confirmé par des études spectroscopiques résolues en temps sur les films sensibilisés.

Cette hypothèse est appuyée par l'observation faite lors de l'analyse des spectres d'absorption UV-Vis des dyades moléculaires. La structure entièrement conjuguée des dyades **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** induit des comportements électroniques différents par rapport aux dyades moléculaires où le colorant et le catalyseur sont électroniquement découplés, notamment **T2R-Cat1**.

3. Synthèse et caractérisation de la dyade moléculaire **AM1-Co**

Le catalyseur de production d'hydrogène **Cat1** a posé différents problèmes au cours de ce projet, à commencer par des soucis de synthèse lors des essais de couplage de **Cat1** avec les colorants **AM1** et **pRK1**, essais qui n'auront pas abouti malgré plusieurs tentatives. Dans un deuxième temps, les dyades moléculaires **AM3-Cat1**, **pRK3-Cat1** et **AM5-Cat1** ont, elles, été synthétisées avec succès. Cependant, les tests d'activité photo-électrochimique n'ont pas été concluants, avec des comportements photo-électrochimiques difficiles à interpréter et très peu d'hydrogène produit. Devant ce constat, il a été décidé d'utiliser un autre catalyseur de production d'hydrogène pour la synthèse d'une nouvelle dyade moléculaire. Plusieurs études ont déjà été menées par le groupe sur des dyades moléculaires, **T1-Co**⁸⁷, **T2R-Co**⁸³ et **Ru-Co**⁶⁴ notamment. Dans ces exemples, les colorants sont couplés au catalyseur de production d'hydrogène cobalt diimine dioxime (noté **Co(DO)(DOH)pnBr₂**, abrégé **Co**) dont la structure est rappelée en figure 4.16. Ce catalyseur est certes moins efficace que **Cat1**⁸³, mais l'expertise acquise par le groupe sur ce catalyseur **Co**^{64,102,106-108,181} est plus grande que pour **Cat1**, qui n'est étudié par le groupe que depuis récemment.

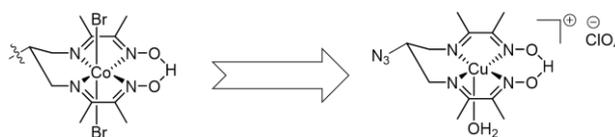


Figure 4.16 : Structure du catalyseur **Co(DO)(DOH)pnBr₂** (gauche) et de son précurseur **[Cu(DO)(DOH)N₃pn(OH₂)](ClO₄)** (droite).

Comme reporté dans les différents exemples du groupe, ce catalyseur sera couplé au colorant par cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée au cuivre. Pour cela, le dérivé azoture de la diimine dioxime de cuivre, précurseur du catalyseur, (figure 4.16) sera utilisé ainsi que le colorant **AM1** portant la fonction alcyne. Ce précurseur a été synthétisé par un autre étudiant du laboratoire selon un protocole déjà reporté dans la littérature¹⁸¹. L'étude complète de la dyade moléculaire **AM1-Co** a fait l'objet d'une publication scientifique parue en Juin 2022¹⁸².

3.1. Synthèse de la dyade **AM1-Co**

Le couplage entre **AM1** et le catalyseur **Co** se fait donc en deux temps (figure 4.17). La première étape est une cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée au cuivre entre l'alcyne du colorant **^tBuAM1** et l'azoture du précurseur du catalyseur. La catalyse au cuivre est importante car permet de n'obtenir qu'un isomère sur les deux possibles. En effet, le cuivre une fois complexé sur l'alcyne, va venir se complexer sur l'azoture de façon régiosélective au niveau de l'azote chargé négativement. Cela va guider la cycloaddition vers un seul isomère^{183,184}. Après lavage et purification, le composé **^tBuAM1-Cu** est alors obtenu. Le cuivre étant paramagnétique au degré d'oxydation II, les caractérisations structurales par RMN ne sont pas possibles. La structure de **^tBuAM1-Cu** est alors vérifiée par spectrométrie de masse haute résolution (en annexe A20). Le signal à 2147.997 m/z correspond bien au produit recherché. Dans un second temps, une transmétallation, du cuivre au cobalt, est réalisée en ajoutant 8 équivalents de bromure de cobalt(II) (CoBr_2) dans une solution du composé **^tBuAM1-Cu** dans un mélange dichlorométhane/méthanol (1/1, v/v), pendant deux jours. La transmétallation est réalisée avec un barbotage d'air dans la solution afin d'aider l'oxydation du cobalt(II) en cobalt(III) pour obtenir le complexe **^tBuAM1-Co**. Bien que le cobalt(III) soit diamagnétique, les caractérisations par RMN du complexe sont très difficiles à réaliser car mal résolues. Cependant, il est possible d'observer le signal caractéristique à 19,36 ppm du proton du pont dioxime du groupement **Co(DO)(DOH)pn**. Le composé **^tBuAM1-Co** est contrôlée par spectrométrie de masse haute résolution (en annexe A21). Le signal à 2300.841 m/z correspond bel et bien au composé souhaité.

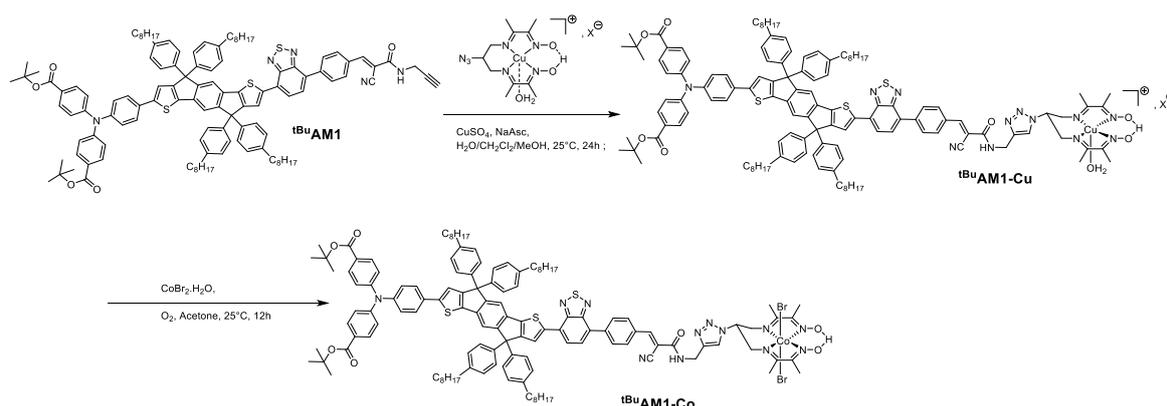


Figure 4.17 : Synthèse de **^tBuAM1-Co**.

3.2. Caractérisations optoélectroniques

Comme dans les chapitres précédents, les propriétés optoélectroniques de la dyade moléculaire nouvellement synthétisée sont mesurées par spectroscopie UV-Vis et par voltampérométrie cyclique.

3.2.1. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption et d'émission de la dyade ^{tBu}AM1-Co sont enregistrés dans le dichlorométhane à 25°C et présentés en figure 4.18.

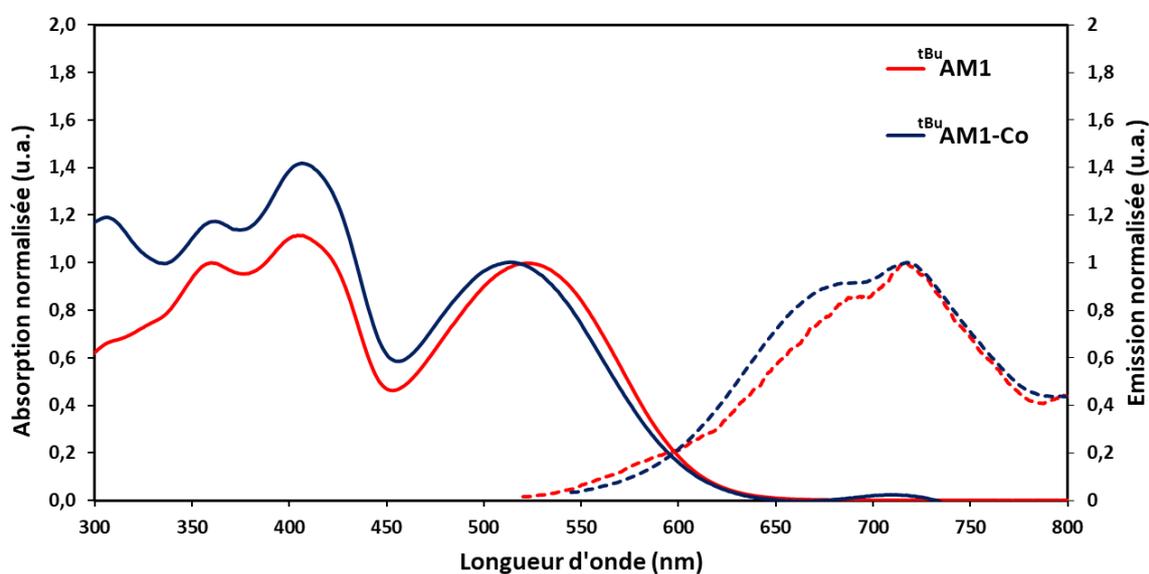


Figure 4.18 : Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) de la dyade ^{tBu}AM1-Co comparée à ^{tBu}AM1 enregistrés dans le dichlorométhane à 25°C.

Le spectre d'absorption est relativement similaire à celui du colorant ^{tBu}AM1. Un léger décalage hypsochrome d'environ 10 nm de la bande d'absorption ICT est observé. La présence du catalyseur peut modifier l'environnement électronique et ou la géométrie du groupement électro-attracteur du colorant et ainsi, modifier légèrement l'effet push-pull donc, la localisation de la bande d'absorption ICT. Le pic d'absorption supplémentaire situé à 310 nm correspond à l'absorption du catalyseur **Co(DO)(DOH)pn**⁸⁷. En ce qui concerne le spectre d'émission, aucune différence majeure n'est observée. Par ailleurs, le λ_{0-0} ne change pas entre le colorant et la dyade moléculaire. La valeur du gap optique E_{0-0} ne varie pas entre le colorant ^{tBu}AM1 et la dyade ^{tBu}AM1-Co. L'introduction du catalyseur **Co** ne change donc pas les propriétés optiques du composé. Ces hypothèses doivent encore être confirmées par voltampérométrie cyclique.

3.2.2. Propriétés électrochimiques

Les voltampérométries cycliques du colorant ^{tBu}AM1, du catalyseur **Co** et de la dyade moléculaire ^{tBu}AM1-Co sont enregistrées dans un électrolyte à 0,1 M d'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium (*n*Bu₄PF₆) dans le DMF à 25°C (figure 4.19).

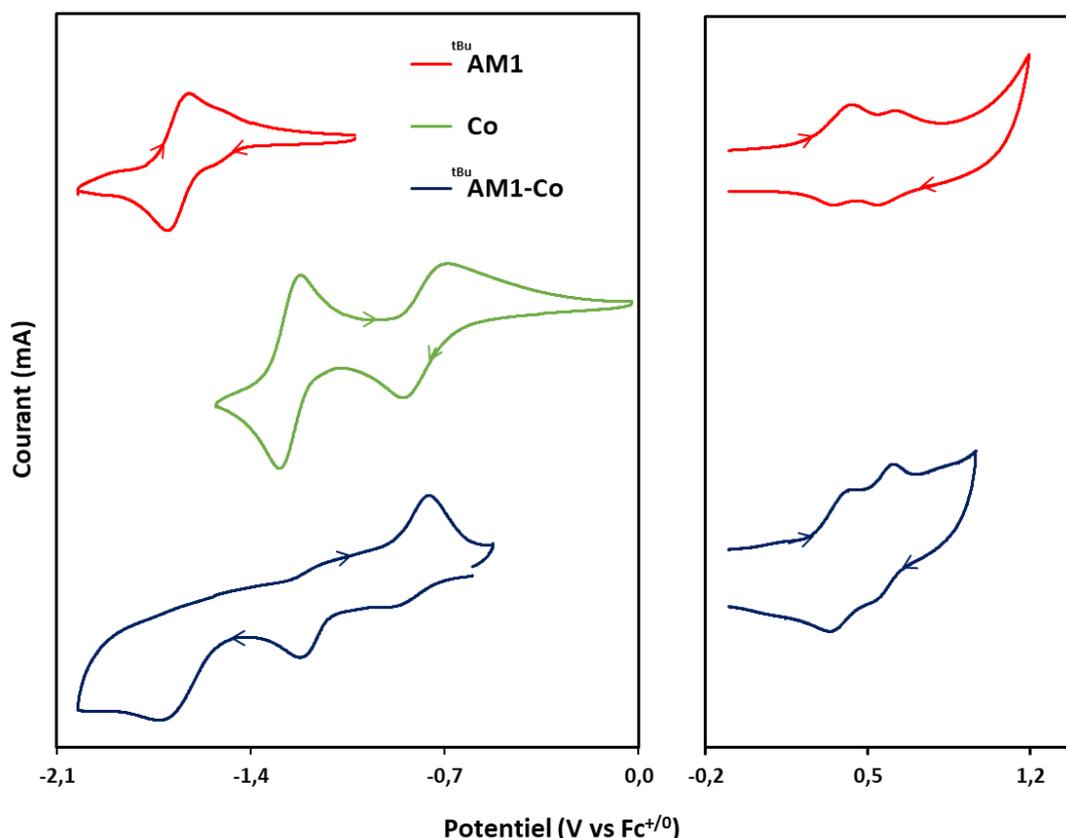


Figure 4.19 : Voltampérométrie cyclique de ^{tBu}AM1 (trace rouge), de **Co** (trace verte) et de ^{tBu}AM1-Co (trace bleue) réalisée dans le dichlorométhane à 25 °C avec une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹. Du ferrocène est ajouté en fin d'expérience comme étalon interne. La conversion Fc⁺⁰ est calculée selon $E(V \text{ vs NHE}) = E(V \text{ vs Fc}^{+/0}) + 0,54$ dans le DCM⁸³.

Du côté anodique, les deux vagues à 0,29 V vs Fc⁺⁰ et 0,51 V vs Fc⁺⁰ correspondent aux deux oxydations du colorant ^{tBu}AM1 déjà observées au chapitre 2 (tableau 2.2). Du côté cathodique, la vague à -1,52 V vs Fc⁺⁰ correspond à la réduction du colorant également préalablement observée au chapitre 2. En ce qui concerne les vagues à -0,73 et -1,12 V vs Fc⁺⁰, elles correspondent à la réduction du complexe de cobalt(III) en cobalt(II) puis du cobalt(II) en cobalt(I), respectivement. Cette attribution est renforcée par comparaison avec la voltampérométrie cyclique du complexe de cobalt diimine dioxime **Co** réalisée dans les mêmes conditions (figure 4.19). Des systèmes relativement similaires ont déjà été étudiés par le groupe notamment par spectroscopie d'absorption transitoire^{83,87}. Par comparaison avec ces systèmes, il est très probable que le système **AM1-Co** suive le cheminement

suivant : d'abord une injection ultra-rapide de trou dans la bande de valence du NiO suivie par un transfert électronique du colorant réduit vers le centre catalytique (figure 4.20).

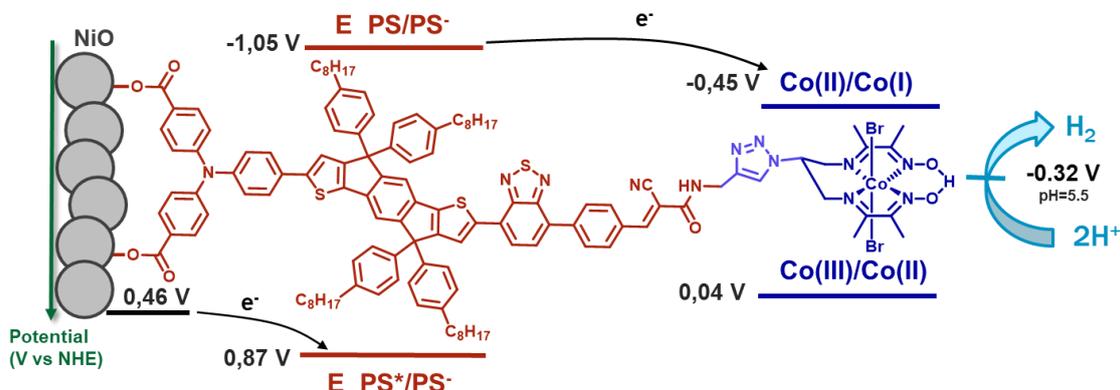


Figure 4.20 : Diagramme énergétique pour la dyade moléculaire **AM1-Co**.

La force motrice du premier procédé est calculée à $-0,56 \text{ eV}$ ($\Delta G_{inj} = e[E_{FB}(\text{NiO}) - E(\text{PS}^{*/-})]$) avec $E_{FB}(\text{NiO}) = +0,46 \text{ V}$ vs NHE pour un pH de 5,5 et $E(\text{PS}^{*/-}) = E(\text{PS}^{0/-}) + E_{0-0}$. Les deux réductions successives du centre métallique de cobalt sont thermodynamiquement permises avec des forces motrices de $-1,09$ et $-0,60 \text{ eV}$ pour Co(III)/Co(II) et Co(II)/Co(I) respectivement (calculées selon $\Delta G_1 = e[E(\text{PS}^{*/-}) - E(\text{Co(III)/Co(II)})]$ et $\Delta G_2 = e[E(\text{PS}^{*/-}) - E(\text{Co(II)/Co(I)})]$).

3.3. Activité photo-électrochimique

3.3.1. Sensibilisation des films de NiO et NiO dopé 1,5% Li

Préalablement à l'immobilisation de la dyade sur les électrodes de NiO (dopées ou non), il est nécessaire d'hydrolyser les esters *tert*-butyliques en acides carboxyliques qui serviront de fonction d'ancrage (figure 4.21). L'hydrolyse des esters est réalisée avec 30 équivalents de TFA et est suivie par chromatographie sur couche mince. Après cinq heures de réaction, le mélange est lavé à l'eau, extrait à l'acétate d'éthyle puis séché. Le composé **AM1-Co** est alors obtenu sous forme de solide violet.

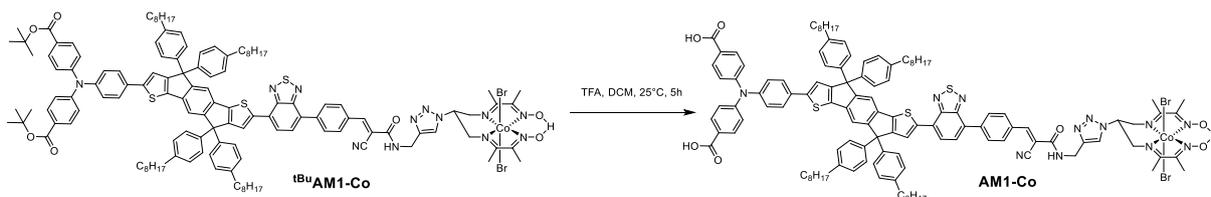


Figure 4.21 : Hydrolyse des esters *tert*-butyliques et obtention de **AM1-Co**.

Le spectre RMN ^1H du composé **AM1-Co** présente plusieurs signaux importants à commenter (en annexe A16). Le premier est celui à 19,36 ppm, correspondant toujours au proton du pont dioxime du catalyseur **Co** indiquant que celui-ci est intacte. Comme suggéré dans le chapitre 3 (figure 3.7), les signaux aliphatiques à 2,55 ppm, 1,59 ppm et 0,90 ppm sont analysés. En comparaison avec le spectre de $^{\text{tBu}}$ **AM1** (en annexe A1), le signal à 1,59 ppm n'intègre plus que pour 8 protons au lieu de 26 pour $^{\text{tBu}}$ **AM1**. Cette différence de 18 protons correspond à l'hydrolyse des deux esters *tert*-butyliques, donnant la preuve de l'obtention des acides carboxyliques. Enfin, la structure de **AM1-Co** est également confirmée par spectrométrie de masse (en partie expérimentale et annexe A22), avec un pic mesuré à 2030,5 m/z correspondant à la dyade moléculaire sans les deux bromes, supprimés lors des analyses en MALDI-TOF^{64,182}.

Ensuite, les électrodes sont sensibilisées dans un bain de sensibilisation contenant une solution de la dyade **AM1-Co** à 0,5 mM dans le chloroforme pendant 16 heures. Les électrodes sont ensuite rincées au chloroforme puis à l'éthanol avant d'être séchées sous flux d'air. Il a été observé au laboratoire que les électrodes de NiO dopé au lithium peuvent s'effriter avec l'éthanol, de ce fait, ces électrodes de NiO dopées sont rincées seulement au chloroforme avant d'être séchées sous flux d'air. Après avoir coupé les électrodes en deux dans le sens de la longueur, une moitié de lame est préparée pour les tests de production d'hydrogène et la seconde moitié est utilisée pour déterminer la charge en colorant. La préparation de l'électrode se fait en réalisant le contact entre l'électrode et le circuit externe. Ce contact se fait grâce à un fil de cuivre déposé sur un morceau de mousse d'aluminium lui-même déposé sur le verre conducteur nu de l'électrode. Ce contact est étanchéifié avec un morceau d'adhésif isolant, bloquant tout court-circuit pouvant apparaître entre l'électrolyte et la partie FTO de l'électrode. Le fil de cuivre est passé à travers un septum pour assurer l'étanchéité de la cellule photo-électrochimique. Cette dernière est ensuite purgée à l'azote pendant 20 minutes. Enfin, un prélèvement de l'espace de tête est injecté en GC pour vérifier qu'il n'y a pas de trace d'hydrogène et d'oxygène avant le début des expériences.

Pour ce qui est du dye loading, la même méthode de désorption celle vue au chapitre 3 est également utilisée. Les lames dédiées au dye loading sont trempées dans 5 mL d'une solution de désorption (acide phénylphosphonique à 0,1 M dans le THF). Après quatre heures de désorption, la solution est analysée en spectroscopie UV-Vis. La loi de Beer-Lambert permet ensuite de calculer la quantité de molécules de colorant greffées à la surface de la lame de NiO. Les mesures effectuées sur les différents systèmes sont reportées dans le tableau 4.4.

Colorant	AM1		AM1		AM1-Co					AM1-Co	
	NiO	NiO	NiO Li	NiO Li	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO Li	NiO Li
Electrode											
Epaisseur (nm)	930 ± 80	950 ± 80	825 ± 60	N.D.	1100 ± 100	N.D.	780 ± 50	800 ± 60	830 ± 70	950 ± 80	1000 ± 100
Dye loading (nmol.cm ⁻²)	3,0	5,5	2,8	3,0	3,0	3,0	1,3	5,5	4,4	1,7	0,6
Moyenne (nmol.cm ⁻²)	4,3 ± 1,2		2,9 ± 0,1		3,4 ± 1,9					1,2 ± 0,6	

Tableau 4.4 : Quantité de colorant greffé à la surface des électrodes de NiO (dye loading) des différents systèmes étudiés.

La présence du catalyseur ne semble pas influencer la quantité de colorants greffés à la surface de l'électrode de NiO classique. En effet, la différence de dye loading entre **AM1** ($4,3 \pm 1,2$ nmol.cm⁻²) et **AM1-Co** ($3,4 \pm 1,9$ nmol.cm⁻²) est minime. Par contre, il semblerait que les électrodes de NiO dopées possèdent moins de dyades à leur surface ($2,9 \pm 0,1$ et $1,2 \pm 0,6$ nmol.cm⁻²). Cela est cohérent avec l'analyse faite dans le chapitre 3 (figure 3.9) sur l'augmentation de la taille des particules de NiO après le dopage au lithium. Cette dernière information sera importante dans l'analyse des activités photo-électrochimiques des systèmes étudiés dans la partie suivante. Globalement, ces taux de charges en colorant sont dans la moyenne basse de la littérature où ces valeurs se trouvent plutôt autour des 10 nmol.cm⁻² ^{83,87,122,146,185}.

3.3.2. Test d'activité photo-électrochimique

Les mesures d'activité photo-électrochimique se font dans la même cellule photo-électrochimique présentée dans le chapitre précédent. Les conditions d'irradiation habituelles sont utilisées, à savoir une fenêtre allant de 400 à 800 nm et une puissance de 65 mW.cm⁻². L'électrolyte utilisé dans cette étude est la solution tampon aqueuse à un pH de 5,5 composée de 0,1M de MES et de 0,1M de NaCl. Les mêmes expériences photo-électrochimiques sont réalisées, à savoir, la LSV et deux expériences de chronoampérométrie. Les voltampérométries à balayage linéaire sont toujours réalisées entre 0,5 et -0,5 V vs Ag/AgCl, une première fois dans le noir, puis sous irradiation continue et enfin sous irradiation discontinue (en annexe A24). Comme pour les LSV réalisées précédemment avec les autres systèmes photo-électrochimiques, le potentiel optimal pour le système **AM1-Co** avec NiO comme avec NiO dopé au lithium est aux alentours de -0,4 V vs Ag/AgCl, soit +0,14 V vs RHE. Ce potentiel sera utilisé pour les deux expériences de chronoampérométrie suivantes, une de dix minutes et une de deux heures.

Les chronoampérométries de dix minutes sont donc réalisées avec un potentiel fixe de 0,14 V vs RHE. Le système est irradié par période d'une minute lors des cinq premières minutes puis est irradié en continu pendant les cinq minutes suivantes. Les photocourants enregistrés pour les différents systèmes photo-électrochimiques étudiés sont représentés dans la figure 4.22.

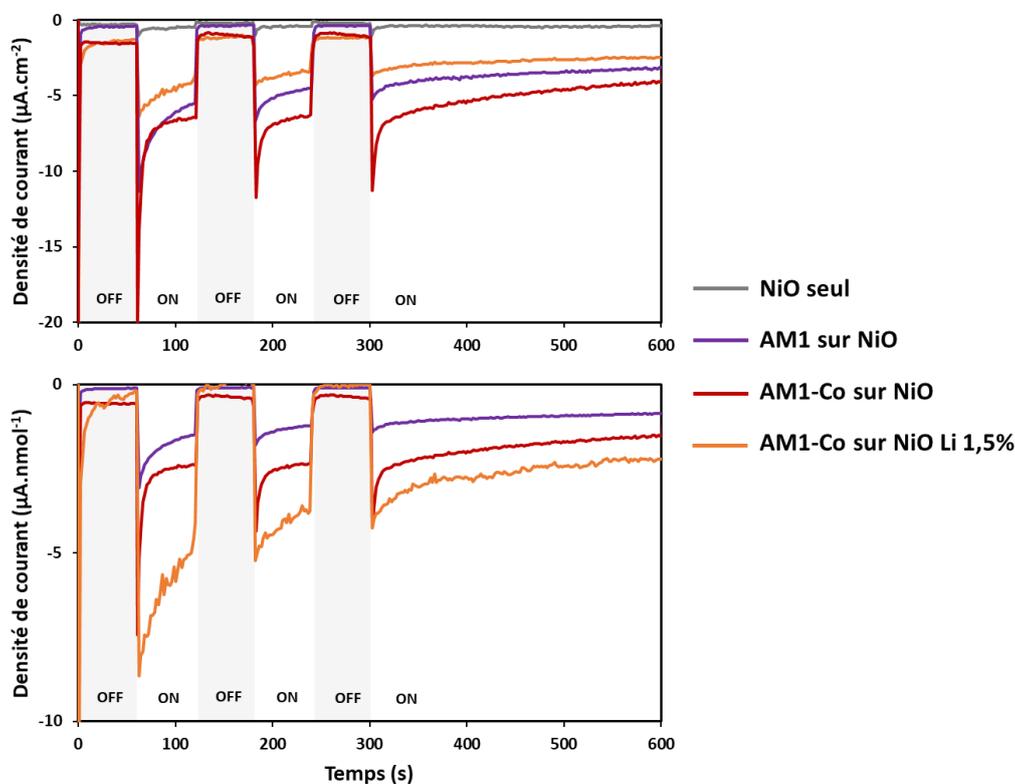


Figure 4.22 : Chronoampérométries de dix minutes réalisées avec des électrodes de NiO ou de NiO dopé au lithium sensibilisées par le colorant AM1 ou la dyade moléculaire AM1-Co. Potentiel appliqué de +0,14 V vs RHE, solution tampon MES à pH de 5,5.

Cette première mesure chronoampérométrique permet d'obtenir différentes informations :

- Premièrement, il n'y a pas d'activité lorsque le système photo-électrochimique n'est pas irradié (partie « OFF » sur la figure 4.22).
- Deuxièmement, aucune activité n'est observée lorsque l'électrode de NiO n'est pas sensibilisée (trace grise en figure 4.22). Cette observation indique que la production de courant est bien photo-induite, et que la présence de molécules photo-actives est indispensable au bon fonctionnement de la photocathode.
- Troisièmement, le courant mesuré pour AM1-Co (trace rouge dans la figure 4.22), donc en présence du catalyseur, est plus important que pour le colorant seul. Cela est caractéristique d'une activité photo-électrocatalytique de production d'hydrogène.

Enfin, passons à la comparaison des systèmes AM1-Co sur NiO (trace rouge) et sur NiO dopé à 1,5 % au lithium (trace orange). Les mesures brutes (figure 4.22 haut) montrent que le système sur électrode dopée produit moins de courant que sur électrode non-dopée. Cette observation fut un peu décevante puisque de meilleures performances étaient attendues avec les électrodes dopées au lithium. Cependant, comme mesuré précédemment, la quantité de molécules actives greffées sur les électrodes dopées est environ deux fois moins importante que sur les électrodes non-dopées. En prenant en compte cette différence et en normalisant la densité de courant produit par la quantité de dyade moléculaires sur les électrodes (figure 4.22 bas), le photocourant produit par les électrodes dopées au lithium est plus important. Un deuxième phénomène est observé pour les électrodes dopées, il s'agit de la disparition des pics cathodiques lors de l'irradiation du système. Ces pics, clairement présents pour les électrodes non-dopées, indiquent une accumulation de charges à l'interface électrode/colorant. Cette accumulation serait due à la faible conductivité de charges du NiO et peut mener à des dégradations. La disparition de ces pics pour les électrodes dopées serait une preuve supplémentaire de la meilleure conductivité de charges du semi-conducteur, et donc du bénéfice du dopage au lithium.

L'activité photo-électrocatalytique du système est belle et bien présente, il faut maintenant confirmer qu'elle est associée à de la production d'hydrogène.

3.3.3. Production d'hydrogène

Pour mesurer la quantité d'hydrogène produit dans la cellule, une expérience de chronoampérométrie est réalisée pendant deux heures. A nouveau, les conditions opératoires sont les mêmes, un potentiel fixé à 0,14 V vs RHE, et une irradiation de 400 à 800 nm avec une puissance de 65 mW.cm⁻². Après ces deux heures, un prélèvement de 50 µL de l'espace de tête est injecté en GC pour déterminer la quantité d'hydrogène produit. Pour cette étude, cette quantité est uniquement déterminée par l'aire sous le pic correspondant à l'hydrogène. En raison de problèmes technique, la sonde à hydrogène normalement utilisée pour déterminer la concentration en hydrogène dissous dans l'électrolyte n'était pas fonctionnelle à ce moment.

En plus de la quantité d'hydrogène produite, la quantité de charges ayant traversé le système est également relevée. Le tableau 4.5 résume les différentes valeurs mesurées pour les différents systèmes étudiés.

Colorant	Electrode	Epaisseur (nm)	Dye/dyade loading (nmol.cm ⁻²)	H ₂ dans l'espace de tête à 2h (nmol.cm ⁻²)	Charge (mC.cm ⁻²)	F.E. (%)	TON(Co)
Aucun	NiO	N.D.	-	1	3	5	-
AM1	NiO	930 ± 80	3,0	18	25	14	-
AM1	NiO	950 ± 80	5,5	19	17	21	-
AM1	NiO Li	825 ± 60	2,8	26	13	40	-
AM1	NiO Li	N.D.	3,0	5	8	14	-
AM1-Co	NiO	850 ± 60	N.D.	41	36	22	N.D.
AM1-Co	NiO	1100 ± 100	3,0	86	104	16	29
AM1-Co	NiO	N.D.	3,0	19	10	38	6
AM1-Co	NiO	780 ± 50	1,3	13	15	16	10
AM1-Co	NiO	800 ± 60	5,5	12	14	17	3
AM1-Co	NiO	830 ± 70	4,4	18	17	21	4
AM1-Co	NiO Li	950 ± 80	1,7	31	27	22	19
AM1-Co	NiO Li	1000 ± 100	0,6	27	26	20	45
T1-Co	NiO	-	8,2	5,8	-	8	< 2
T2R-Co	NiO	-	7,5	6,9	-	12	< 2

Tableau 4.5 : Performances photo-électrochimiques des différents systèmes étudiés. Pour T1-Co est T2R-Co, les valeurs sont tirées de la littérature⁸³.

A nouveau, plusieurs points sont à observer. Tout d'abord, la production d'hydrogène avec les lames de NiO et de NiO dopées au lithium est quasi nulle lorsque ces dernières ne sont pas sensibilisées par une molécule photoactive. La présence du lithium dans le NiO ne change pas cette caractéristique.

Deuxièmement, la dyade moléculaire **AM1-Co** produit bel et bien de l'hydrogène. 16 nmol.cm⁻² d'hydrogène produit en deux heures en moyenne avec un rendement faradique de 23 % et un TON de 6, et allant jusqu'à 86 nmol.cm⁻² pour le meilleur test.

Troisièmement, une production d'hydrogène est aussi observée lorsque le colorant seul est immobilisé sur l'électrode. Ce résultat, bien que confortant la production de photocourant observée en figure 4.22, peut paraître surprenant du fait de l'absence du catalyseur de production d'hydrogène. Aucune production d'hydrogène ne devrait être observée. Cependant, il existe des exemples dans la littérature démontrant une production d'hydrogène en l'absence de catalyseur¹⁸⁶. L'explication derrière cette activité serait la suivante : une fois réduit, le colorant serait alors capable de réduire certains atomes

de nickel en nickel(0) qui lui, est alors capable de réduire les protons en hydrogène. Cette activité n'est possible qu'en présence du colorant puisqu'aucune production d'hydrogène n'est observée avec les lames de NiO seule. Il est alors possible de se demander si la production d'hydrogène avec la dyade **AM1-Co** est due uniquement aux processus photo-électrochimiques « normaux » ou si elle est, en partie, réalisée par ces phénomènes de réduction du nickel. Pour cela, des analyses complémentaires sont nécessaires afin de traquer les différents transferts électroniques ayant lieu en conditions *operando*. Pour cela, une étude de spectroscopie d'absorption transitoire ou une étude de spectroscopie d'impédance pourraient se révéler utiles.

Enfin, quatrième et dernier point, analysons l'influence du dopage au lithium. Comme déjà vu plus tôt dans ce chapitre, la quantité de colorant greffé à la surface des électrodes dopées est plus faible que sur les électrodes standard. Néanmoins, la quantité d'hydrogène produit est supérieure avec environ 30 nmol.cm⁻² en deux heures avec un rendement faradique qui, lui, reste autour des 20 %. Enfin, l'augmentation du TON pourrait être dû à une meilleure stabilité du système. En effet, s'agissant du même catalyseur, un meilleur TON indique que le catalyseur est actif plus longtemps avant d'être dégradé. Cette meilleure stabilité provient certainement de la meilleure conductivité du NiO dopé au lithium.

Globalement, la dyade moléculaire **AM1-Co** montre de bonnes performances photo-électrochimiques par rapport aux systèmes similaires déjà publiés par le groupe **T1-Co**⁸⁷ et **T2R-Co**⁸³. Cette amélioration provient certainement de la meilleure absorption dans le visible démontrée par le colorant **AM1** (figure 4.23).

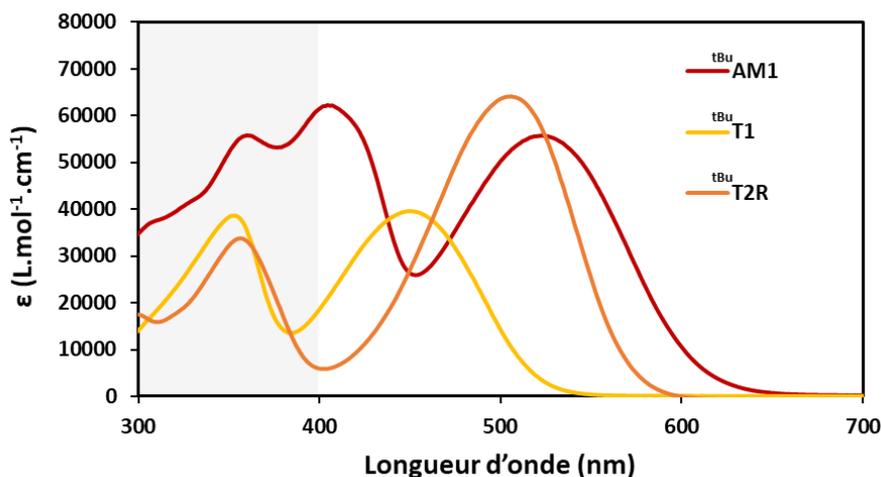


Figure 4.23 : Spectre d'absorption des colorants ^{tBu}AM1, ^{tBu}T1 et ^{tBu}T2R enregistrés dans le dichlorométhane à 25°C. La partie grisée correspond au domaine des ultra-violet.

3.4. Limitations et stabilité

Un autre point important pour les DS-PECs est la stabilité des systèmes photo-électrocatalytiques dans le temps. En effet, un système aura beau être très efficace, s'il n'est stable que quelques minutes, tout l'intérêt est perdu. Dans le cas de **AM1-Co**, un changement de coloration flagrant, de rouge à vert, est observé après les deux heures de chronoampérométrie (figure 4.24).

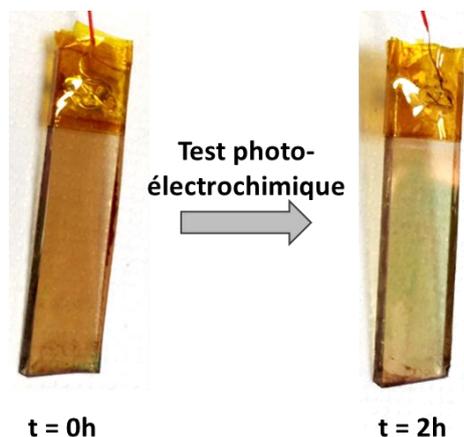


Figure 4.24 : Photographies d'une électrode NiO|**AM1-Co** avant et après une chronoampérométrie de 2h.

Cette observation suggère qu'une dégradation a eu lieu pendant les deux heures. Dans un premier temps, la fragilité du motif cyanoacrylamide, déjà évoquée au début de ce chapitre, pourrait être mise en cause. Les conditions aqueuses réductrices et légèrement acides dans lequel le système est testé pourraient être favorable à l'hydrolyse de cette liaison. Pour tester cela, un peu de dyade ^{tbu}**AM1** a été mélangé dans l'électrolyte MES à pH 5,5 pendant quatre heures à 40°C. Après lavage est extraction du mélange à l'acétate d'éthyle, le solide violet récupéré a été analysé en UV-Vis. Le spectre d'absorption obtenu est le même que celui de la dyade ^{tbu}**AM1**. Il semblerait qu'aucune dégradation n'ait eu lieu sur la structure du colorant. Ce test présente cependant des limites puisque le colorant n'est que très peu (voire pas du tout) soluble dans l'électrolyte utilisé, et il manque les conditions réductrices présentes dans la cellule photo-électrochimique. Cependant, des travaux récents réalisés dans le groupe SolHyCat ont mis en évidence une dégradation de ce motif cyanoacrylamide ⁸³. En effet, les conditions réductrices induites par la production d'hydrogène dégradent la structure des colorants. Ces dégradations conduisent à des baisses d'activité observée dès le début des expériences photo-électrocatalytiques.

En parallèle de cette observation, deux étudiants du groupe ont également observé le même phénomène. Dans le cas de **Ru-Co** ⁶⁴, une analyse par spectrométrie de masse du composé après le test d'activité révèle la présence du composé suivant (figure 4.25).

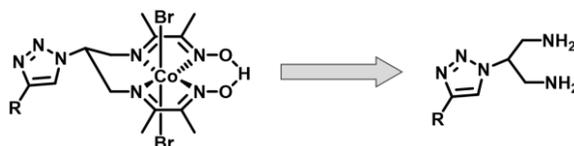


Figure 4.25 : Hydrolyse des fonctions imines reportée avec la dyade moléculaire Ru-Co⁶⁴

Il semblerait donc que le catalyseur **Co** puisse s'hydrolyser dans les conditions opérando utilisées. Les fonctions imines s'hydrolysent pour donner des amines. Cela entraîne une fuite du centre métallique de cobalt dans la solution et ainsi, la diminution (voire l'arrêt) de l'activité photo-électrocatalytique.

Enfin, des études récentes réalisées par spectroscopie d'absorption transitoire ont démontré que les transferts électroniques à travers le cycle triazole ne sont pas bons^{83,126}. Ce cycle triazole est formé lors de la cycloaddition 1,3-dipolaire entre l'azoture du catalyseur et l'alcyne du colorant, voie de couplage largement utilisé dans le domaine^{64,72,82,83,87}. Cette nouvelle donnée pourrait en partie expliquer les faibles performances du catalyseur **Co** en dispositif hétérogène par rapport aux dispositifs homogènes. De plus, une réflexion sur de nouvelles voies de couplage entre colorant et catalyseur s'avère nécessaire. Les problèmes rencontrés avec les dyades moléculaires entièrement conjuguées **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** n'en font pas vraiment une bonne piste à suivre.

4. Conclusion

Ce chapitre a porté sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles dyades moléculaires pour la production photo-électrocatalytique d'hydrogène. Dans un premier temps, l'utilisation du catalyseur **Cat1** a été privilégiée, ce dernier ayant déjà démontré de bonnes performances, que ce soit en dispositifs homogènes^{112,113} ou hétérogène¹⁷⁴. Les premiers tests de couplage de **Cat1** ont été réalisés par cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azoture et l'alcyne des colorants **AM1** et **pRK1**. Cependant, les dyades moléculaires correspondantes n'ont pu être obtenues malgré plusieurs voies de synthèse essayées. Ces échecs ont mis en lumière la fragilité du motif cyanoacrylamide présent dans ces colorants dans les conditions acides requises pour la synthèse du centre catalytique. Ce catalyseur **Cat1** a alors été couplé à d'autres colorants, **AM3**, **pRK3** et **AM5**, ne présentant pas le motif cyanoacrylamide, par couplage croisé de Suzuki-Miyaura. Ce couplage a permis d'obtenir les dyades moléculaires **AM3-Cat1**, **pRK3-Cat1** et **AM5-Cat1** dont les structures sont entièrement conjuguées. Malheureusement, les performances photo-électrochimiques de ces dyades ne sont pas aussi bonnes qu'espérées. Les photo-courants observés sont faibles et aucune production d'hydrogène n'est observée. Dans un premier temps, les électrodes de NiO utilisées ont été mises en cause, mais des

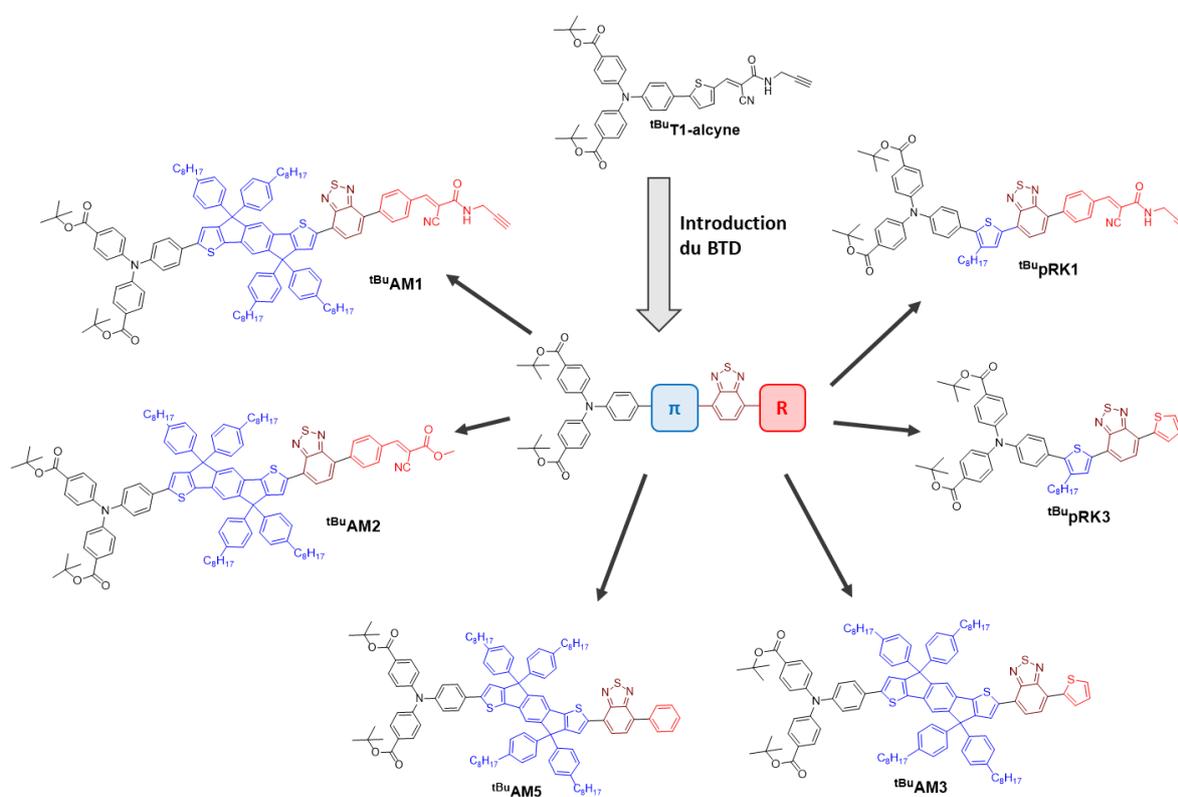
tests réalisés avec une dyade référence **T2R-Cat1** ont, eux, été concluants. C'est l'extension de la conjugaison des dyades moléculaires **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** qui est alors soupçonnée. En effet, les dyades moléculaires entièrement conjuguées exhibent des caractéristiques électroniques différentes, ce qui implique d'importants changements dans la cinétique des transferts intramoléculaires des électrons. De ce fait, il est possible que les dyades moléculaires **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** ne suivent plus le mécanisme classiquement observé pour la production d'hydrogène, mais un mécanisme alternatif menant à la désactivation du système excité.

De ce fait, il a été décidé d'utiliser un autre catalyseur, la cobalt diimine dioxime **Co**, certes moins performant que **Cat1**^{64,83}, mais déjà étudié par le groupe à travers plusieurs systèmes fonctionnel^{64,83,87}. De ce fait, la dyade **AM1-Co** fût synthétisée et ses propriétés optoélectroniques caractérisées. Enfin, des tests d'activité photo-électrocatalytique ont été menés pour lesquels il y a eu production d'hydrogène, 16 nmol.cm⁻² en deux heures en moyenne avec un rendement faradique de 23 % et un TON de 6, et allant jusqu'à 86 nmol.cm⁻² pour le meilleur test. Ces performances dépassent celles reportées dans la littérature pour des systèmes similaires, notamment **T1-Co** (5,8 nmol.cm⁻² d'hydrogène produit en quatre heures avec un FE de 8 %) et **T2R-Co** (6,9 nmol.cm⁻² d'hydrogène produit en quatre heures avec un FE de 12 %). Dans un second temps, les mêmes tests d'activité ont été réalisés avec **AM1-Co** immobilisé sur des électrodes de NiO dopées à 1,5 % au lithium. Le dopage au lithium semble être bénéfique, puisque la moyenne d'hydrogène produit atteint 29 nmol.cm⁻² en deux heures pour un rendement faradique de 21 % et un TON de 32. Cette amélioration est certainement due à l'amélioration de la conductivité des charges dans le matériau semi-conducteur comme analysé dans le chapitre précédent. Le dopage au lithium du NiO semble donc avoir un impact positif sur les performances des dispositifs photo-électrochimiques. Un dernier point concerne le manque de stabilité de la photocathode **AM1-Co**. Plusieurs hypothèses ont été émises ; une dégradation au niveau du colorant et du motif cyanoacrylamide déjà observée au début de ce chapitre, une hydrolyse des fonctions imines du complexe de cobalt en amines⁶⁴, menant à la fuite du centre catalytique dans l'électrolyte et donc, à la perte d'activité. Enfin, des études menées par spectroscopie d'absorption transitoire ont montré que le cycle triazole résultant du couplage 1,3-dipolaire entre l'azoture du catalyseur et l'alcyne du colorant ne permet pas un bon transfert électronique entre les deux parties de la dyade^{83,126}. Ces limitations observées pour la dyade moléculaire **AM1-Co** devraient conduire à une nouvelle réflexion sur de nouvelles structures moléculaires permettant de s'en affranchir.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre du développement de photocathodes à colorant pour la production photo-électrocatalytique d'hydrogène. Pour mener à bien ce projet, nous nous sommes appuyés sur les travaux antérieurs du groupe SolHyCat, et avons proposé des pistes d'amélioration de ces systèmes, notamment concernant la structure et les propriétés optoélectroniques des colorants. Pour cela, l'expertise de l'équipe STEP dans la conception et la synthèse et colorants organiques pour des applications en cellules solaires à colorant (DSSC) fut mise à contribution. Ma thèse s'est articulée autour de deux piliers principaux : i) la synthèse et la caractérisation de nouveaux colorants push-pull et dyades moléculaires et ii) l'évaluation de leurs performances pour la production photo-électrocatalytique d'hydrogène.

Dans un premier temps, la conception et la synthèse de nouvelles structures de colorants organiques donneur-accepteur (dites « push-pull ») ont été réalisées, apportant les éléments suivants :



Différentes modifications structurales des colorants synthétisés dans ces travaux de thèse.

- L'absorption des colorants a été améliorée par l'introduction du groupement électro-attracteur benzothiadiazole (BTD) dans la structure des colorants. Ce dernier permet de stabiliser l'orbitale LUMO du colorant, induisant ainsi un décalage bathochrome de la bande d'absorption ICT. Par ailleurs, cette unité chromophore permet de doubler les coefficients d'absorption molaire de la bande d'absorption π - π^* .

- L'utilisation de deux espaceurs π -conjugués différents, l'indacénodithiophène (IDT) pour la série de colorants **AM** ou un thiophène portant une chaîne octyle pour la série **pRK** permet de jouer sur l'orbitale frontière HOMO du colorant. La présence du motif IDT dans la série **AM** permet un décalage bathochrome de 50 à 60 nm de la bande d'absorption π - π^* , la faisant passer dans le domaine du visible. En ce qui concerne la série **pRK**, elle possède les orbitales HOMO les plus basses en énergie, traduisant une plus grande force motrice pour l'injection de trous dans la bande de valence du NiO.
- Afin de mettre en œuvre le couplage azoture-alcyne catalysée au cuivre précédemment exploité dans l'équipe SolHyCat, le motif électro-attracteur cyanoacrylamide propargylique est conservé pour les colorants **AM1** et **pRK1**. Cependant, des études spectroscopiques réalisées en parallèle de mes travaux ont montré que le transfert électronique « à travers » le groupement triazole n'était pas efficace. De ce fait, les groupements thiophène ou benzène ont été incorporés aux structures de **AM3**, **pRK3** et **AM5** dans l'optique de mettre en œuvre un couplage pallado-catalysé pour assembler le colorant et le catalyseur.

Dans un deuxième temps, le couplage des colorants aux catalyseurs de production d'hydrogène **Cat1** et **Co** ont permis d'obtenir de nouvelles dyades moléculaires :

- Les conditions de réaction pour la synthèse des dyades avec **Cat1** ont été optimisées, notamment en utilisant une activation aux micro-ondes.
- **AM3-Cat1**, **AM5-Cat1**, **pRK3-Cat1** ont été obtenues par couplage pallado-catalysé de Suzuki-Miyaura suivant notre stratégie décrite ci-dessus, donnant des dyades moléculaires entièrement conjuguées.
- La structure entièrement conjuguée de ces dyades impacte les propriétés optoélectroniques de ces dernières. En effet, la bande d'absorption ICT des dyades est décalée vers le rouge de 30 à 40 nm par rapport aux colorants. Cette observation prédit un comportement électronique différent par rapport aux exemples de la littérature pour lesquels le colorant et le catalyseur sont électroniquement découplés.
- En ce qui concerne **AM1-Co**, cette dyade a été obtenue par cycloaddition azoture-alcyne catalysée au cuivre préalablement utilisée par le groupe SolHyCat. Ce couplage permet d'obtenir une dyade où colorant et catalyseur sont électroniquement découplés, les propriétés optoélectroniques observées pour cette dyade étant la somme des propriétés du colorant et du catalyseur.

Bien que quatre dyades aient été synthétisées, il est à noter que plusieurs verrous de synthèse ont été identifiés au cours de cette thèse. Le motif cyanoacrylamide s'est révélé être assez fragile dans certaines conditions de réaction, menant à des dégradations de la structure du colorant. Cela a empêché l'obtention des dyades moléculaires **AM1-Cat1** et **pRK1-Cat1**, dyades pour lesquelles nous fondions un grand espoir quant à leurs performances pour la production d'hydrogène. Par ailleurs, les systèmes moléculaires synthétisés sont relativement imposants, atteignant des masses molaires de plus de 2000 g.mol⁻¹. À cela s'ajoute la dualité entre le caractère hydrophobe des colorants et le caractère hydrophile du catalyseur, ce qui contribue à la faible solubilité des composés. Ces problèmes de solubilité dans les solvants usuels ont été problématiques à la fois en synthèse et lors des caractérisations structurales (RMN et spectrométrie de masse) et électrochimiques.

Après la synthèse des différents systèmes moléculaires, nous sommes passé au second pilier articulant la thèse, la réalisation de photocathodes à colorant pour des tests en p-DSSC et en production d'hydrogène :

- Les colorants **AM2**, **AM3**, **pRK1** et **pRK3** ont été utilisés comme sensibilisateurs d'électrodes de NiO. Ces photocathodes ont été testées en p-DSSC en collaboration avec le groupe du Dr. Fabrice Odobel au laboratoire CEISAM à Nantes. Cette étude a montré que les colorants **pRK1** et **AM2** rivalisent, en termes de performances photovoltaïques (PCE de 0,056 % et de 0,083 % respectivement) avec le colorant référence **P1** (PCE de 0,039 % dans nos conditions opératoires). Même si les performances démontrées sont dans la moyenne de l'état de l'art (autour de 0,1 à 0,2 %), notre résultat a été obtenu sans optimisations importantes, ce qui ouvre de nombreuses possibilités d'amélioration des composants de notre dispositif DSSC.
- Ces mêmes colorants ont ensuite été immobilisés sur des films de NiO destinés aux tests de production d'hydrogène. Ces derniers ont été réalisés dans un électrolyte contenant le catalyseur de production d'hydrogène **Co(bapbpy)**. Il est important de situer ce résultat dans la littérature puisque c'est la première fois que ce catalyseur est utilisé dans ces conditions. Ces tests ont montré que le colorant **pRK1** possédait la meilleure activité pour la production d'hydrogène parmi mes colorants (jusqu'à 740 nmol.cm⁻² d'hydrogène produit pendant 6h et un rendement faradique de 63 %).
- Ce fut ensuite au tour des dyades **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** d'être immobilisées sur des films de NiO afin d'être testées pour la production photo-électrocatalytique d'hydrogène. Malheureusement, seule une très faible activité a été détectée pour **pRK3-Cat1** (environ 6,5 nmol.cm⁻² d'hydrogène produit en 2h avec un F.E de 7%) et quasiment aucune pour la dyade

AM3-Cat1. Ce résultat a soulevé des questions relatives au fonctionnement fondamental des dyades moléculaires entièrement conjuguées. Il est possible que le comportement électronique de telles structures soit différent par rapport aux dyades moléculaires électroniquement découplées déjà reportées par le groupe SolHyCat. Nous pensons que, à cause de ces changements structurels, ces dyades moléculaires ne suivent plus le mécanisme classique du fonctionnement des photocathodes de NiO, mais un mécanisme alternatif où la désactivation du système est peut-être avantagée par rapport à la formation du complexe de Co(I), indispensable à la production d'hydrogène. Il s'agit d'un point à creuser afin de mieux comprendre ce qu'il se passe dans ces systèmes.

- Enfin, une dernière série de photocathodes a été réalisée en sensibilisant des films de NiO classiques et des films de NiO dopés au lithium avec la dyade **AM1-Co**. Les photocathodes réalisées avec les films de NiO ont exhibé de meilleures performances pour la production d'hydrogène par rapport aux systèmes **T1-Co** et **T2R-Co** préalablement reportés. Cette amélioration est principalement attribuée à l'optimisation de l'absorption dans le domaine du visible par le colorant. Par ailleurs, les photocathodes réalisées avec les films de NiO dopés au lithium ont démontré de meilleures performances encore. Cela était attendu puisque le dopage au lithium permet d'augmenter la conductivité électronique du matériau, un des défauts majeurs du NiO et des semi-conducteurs de type p en général.

L'évaluation des performances photo-électrochimiques ont aussi apporté leurs lots de difficultés de mise en œuvre. Des problèmes d'activité et de reproductibilité ont été rencontrés entre les lots d'électrodes de NiO, et ce, malgré le suivi strict d'un protocole élaboré dans l'équipe SolHyCat. La réalisation des électrodes de NiO est exigeante, et une certaine expérience est requise pour leur réalisation. Par ailleurs, la mise en place du montage pour la production d'hydrogène peut entraîner quelques désagréments, notamment des fuites d'hydrogène survenant pendant les tests d'activité. Néanmoins, des électrodes provenant, dans la mesure du possible, du même lot ont été utilisées pour les études comparatives.

Globalement, ces travaux ont permis d'obtenir plusieurs systèmes photo-électrochimiques plus ou moins actifs pour la production d'hydrogène. De ces résultats, nous avons pu tirer différentes conclusions sur les relations structure/propriété et structure/activité grâce à l'ingénierie moléculaire mise en place lors de la conception des structures moléculaires des colorants. Dans la continuité des travaux de thèse décrits dans ce manuscrit, il me semble cohérent de travailler sur les points suivants :

- Un travail de passivation peut être réalisé sur les systèmes. Dans certaines études de la littérature, le dépôt d'une couche de passivation d'oxyde neutre (comme l'alumine) est mis en œuvre après la sensibilisation des films de NiO. Cette couche permet de protéger les fonctions d'ancrage de la dyade et ainsi, éviter la désorption de cette dernière de la surface de l'électrode. Il a aussi été observé qu'elle permettait de freiner la recombinaison de charge primaire entre le colorant réduit et le semi-conducteur. Il pourrait alors être intéressant d'essayer cela avec la dyade **AM1-Co**, active, sur film de NiO dopé et non-dopé.
- Dans la même optique, un travail sur le semi-conducteur de type p est indispensable pour le domaine des photocathodes à colorants. Même si de nombreuses études sont réalisées afin d'améliorer les performances des matériaux de type p, il reste le principal point faible de ces systèmes.
- L'hypothèse du mécanisme alternatif soulevée au chapitre 4 pour les dyades entièrement conjuguées **AM3-Cat1** et **PRK3-Cat1** mérite d'être approfondie. Pour cela, il serait intéressant de mener des études spectroscopiques sur les photocathodes sensibilisées afin de décrypter les transferts électroniques photo-induits ayant lieu dans ces systèmes et tenter d'élucider le mécanisme suivi par ces dyades moléculaires.
- D'un point de vue ingénierie moléculaire, il y a encore des pistes d'amélioration pour la structure des colorants. Tout d'abord, le type de couplage entre le colorant et le catalyseur me semble être primordiale. Le cycle triazole résultant de la cycloaddition azoture-alcyne ne permet pas un bon transfert d'électrons et le couplage pallado-catalysé engendre des dyades moléculaires ne se comportant pas comme souhaité. De ce fait, d'autres liens doivent être essayer afin de régler ces deux problèmes.

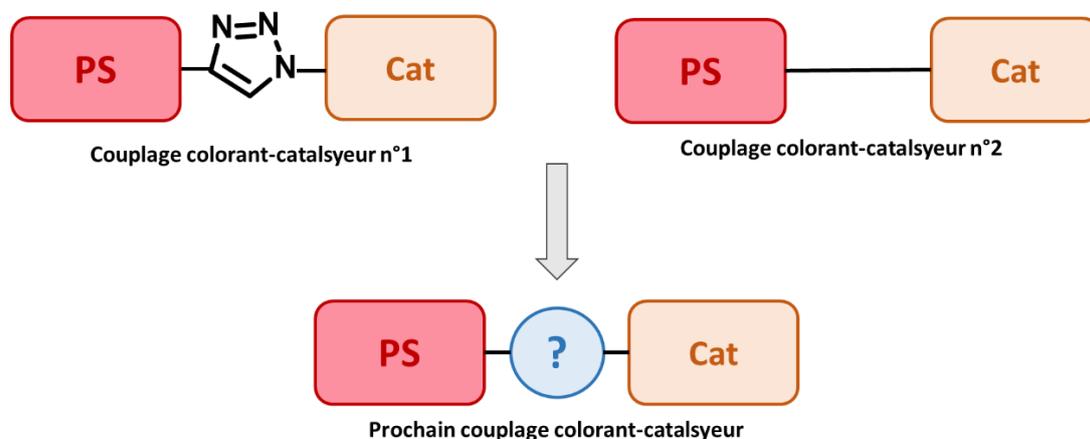


Schéma des différentes méthodes de couplage entre le colorant et le catalyseur.

- La modification de la structure du colorant permet également de moduler encore le spectre d'absorption du colorant afin d'obtenir d'autres couleurs, ou une absorption optimisée pour des systèmes travaillant en conditions d'irradiation diluées.

Ces optimisations sont nécessaires avant de pouvoir intégrer et évaluer les photocathodes les plus performantes dans un dispositif de DS-PEC complet, c'est-à-dire couplées à une photoanode catalysant l'oxydation de l'eau.

Enfin, et pour conclure, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans une démarche sociétale et environnementale. La conversion de l'énergie solaire et son stockage dans les carburants solaires tels que l'hydrogène font partie des enjeux environnementaux actuels majeurs. Un second enjeu est la réduction de la quantité de CO₂ dans l'atmosphère. Dans cette optique, le catalyseur **Cat1** s'avère d'autant plus intéressant qu'il a déjà été reporté pour la réduction du CO₂. Ceci ouvre donc de nouvelles perspectives pour l'application de telles dyades moléculaires à d'autres réactions d'intérêt pour la production photo-électrocatalytique de carburants solaires ou de produits chimiques de base.

Références

- 1 G. Ciamician, *Science*, 1912, **36**, 385–394.
- 2 BP Statistical Review of World Energy 2022.
- 3 R. E. Blankenship, D. M. Tiede, J. Barber, G. W. Brudvig, G. Fleming, M. Ghirardi, M. R. Gunner, W. Junge, D. M. Kramer, A. Melis, T. A. Moore, C. C. Moser, D. G. Nocera, A. J. Nozik, D. R. Ort, W. W. Parson, R. C. Prince and R. T. Sayre, *Science*, 2011, **332**, 805–809.
- 4 H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and T. Amamiya, *Nature*, 1976, **261**, 402–403.
- 5 B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737–740.
- 6 M. Kokkonen, P. Talebi, J. Zhou, S. Asgari, S. A. Soomro, F. Elsehrawy, J. Halme, S. Ahmad, A. Hagfeldt and S. G. Hashmi, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 10527–10545.
- 7 X. Shi, Y. Qian and S. Yang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**, 7097–7110.
- 8 Y. Deng, L. Ma, T. Li, J. Li and C. Yuan, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**, 599–610.
- 9 K. M. Abraham, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 830–844.
- 10 Overview of Storage Development DOE Hydrogen Program, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. May 2000, Web.
- 11 Solar fuels and artificial photosynthesis, Science and innovation to change our future energy options ; Royal Society of Chemistry, January 2012.
- 12 P. Malbrunot, Production et consommation de l'hydrogène, Dec. 2020, Fiche 1.3.
- 13 A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37–38.
- 14 E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave and V. Artero, *Photochemistry and Photobiology*, 2011, **87**, 946–964.
- 15 P. Varshney, P. Mikulic, A. Vonshak, J. Beardall and P. P. Wangikar, *Bioresour. Technol.*, 2015, **184**, 363–372.
- 16 K. Skjånes, U. Andersen, T. Heidorn and S. A. Borgvang, *J Appl Phycol*, 2016, **28**, 2205–2223.
- 17 P. Gholkar, Y. Shastri and A. Tanksale, *J. Clean. Prod.*, 2021, **279**, 123726.
- 18 V. Bayro-Kaiser and N. Nelson, *Photosynth Res*, 2017, **133**, 49–62.
- 19 P. C. K. Vesborg and T. F. Jaramillo, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 7933.
- 20 D. G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 767–776.
- 21 E. Benazzi, J. Mallows, G. H. Summers, F. A. Black and E. A. Gibson, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 10409–10445.
- 22 V. Nikolaou, A. Charisiadis, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos and F. Odobel, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 21077–21113.
- 23 A. B. Muñoz-García, I. Benespero, G. Boschloo, J. J. Concepcion, J. H. Delcamp, E. A. Gibson, G. J. Meyer, M. Pavone, H. Pettersson, A. Hagfeldt and M. Freitag, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 12450–12550.
- 24 A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595–6663.
- 25 C. J. Wood, G. H. Summers and E. A. Gibson, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3915–3918.
- 26 I. R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Z. Yu, Y. Tachibana, A. Mishra, P. Bäuerle, C. A. Ohlin, U. Bach and L. Spiccia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 3758–3762.
- 27 E. A. Gibson, A. L. Smeigh, L. Le Pleux, L. Hammarström, F. Odobel, G. Boschloo and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 9772–9779.
- 28 S. Wrede and H. Tian, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 13850–13861.
- 29 F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin and E. Blart, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 1063–1071.
- 30 H. Zhu, A. Hagfeldt and G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17455–17458.
- 31 P. Qin, H. Zhu, T. Edvinsson, G. Boschloo, A. Hagfeldt and L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8570–8571.
- 32 P. Qin, M. Linder, T. Brinck, G. Boschloo, A. Hagfeldt and L. Sun, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 2993–2996.
- 33 S. Mori, S. Fukuda, S. Sumikura, Y. Takeda, Y. Tamaki, E. Suzuki and T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 16134–16139.
- 34 L. Li, E. A. Gibson, P. Qin, G. Boschloo, M. Gorlov, A. Hagfeldt and L. Sun, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1759–1762.

- 35 M. Bräutigam, P. Weyell, T. Rudolph, J. Dellith, S. Krieck, H. Schmalz, F. H. Schacher and B. Dietzek, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 6158.
- 36 A. Nakasa, H. Usami, S. Sumikura, S. Hasegawa, T. Koyama and E. Suzuki, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 500–501.
- 37 S. Sumikura, S. Mori, S. Shimizu, H. Usami and E. Suzuki, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **199**, 1–7.
- 38 L. Le Pleux, A. L. Smeigh, E. Gibson, Y. Pellegrin, E. Blart, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarström and F. Odobel, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2075.
- 39 K. A. Click, D. R. Beauchamp, B. R. Garrett, Z. Huang, C. M. Hadad and Y. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 26103–26111.
- 40 E. A. Gibson, M. Awais, D. Dini, D. P. Dowling, M. T. Pryce, J. G. Vos, G. Boschloo and A. Hagfeldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2411.
- 41 P. Xu, N. S. McCool and T. E. Mallouk, *Nano Today*, 2017, **14**, 42–58.
- 42 M. K. Brennaman, R. J. Dillon, L. Alibabaei, M. K. Gish, C. J. Dares, D. L. Ashford, R. L. House, G. J. Meyer, J. M. Papanikolas and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 13085–13102.
- 43 D. F. Watson and G. J. Meyer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, **56**, 119–156.
- 44 K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa and M. Hanaya, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 15894–15897.
- 45 Z. Zhang and P. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 2456–2464.
- 46 D. Barreca, P. Fornasiero, A. Gasparotto, V. Gombac, C. Maccato, T. Montini and E. Tondello, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 230–233.
- 47 C. E. Creissen, J. Warnan, D. Antón-García, Y. Farré, F. Odobel and E. Reisner, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 9530–9538.
- 48 C. E. Creissen, J. Warnan and E. Reisner, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 1439–1447.
- 49 C. D. Windle, H. Kumagai, M. Higashi, R. Brisse, S. Bold, B. Joussetme, M. Chavarot-Kerlidou, K. Maeda, R. Abe, O. Ishitani and V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 9593–9602.
- 50 X. Li, A. Liu, D. Chu, C. Zhang, Y. Du, J. Huang and P. Yang, *Catalysts*, 2018, **8**, 108.
- 51 F. Li, R. Xu, C. Nie, X. Wu, P. Zhang, L. Duan and L. Sun, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 12940–12943.
- 52 B. Shan, B. D. Sherman, C. M. Klug, A. Nayak, S. L. Marquard, Q. Liu, R. M. Bullock and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 4374–4379.
- 53 B. Shan, A. K. Das, S. Marquard, B. H. Farnum, D. Wang, R. M. Bullock and T. J. Meyer, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 3693–3697.
- 54 T. Dutta, P. Gupta, A. Gupta and J. Narayan, *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**, 083715.
- 55 L. D’Amario, G. Boschloo, A. Hagfeldt and L. Hammarström, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19556–19564.
- 56 K. Zhu, S. K. Frehan, A. M. Jaros, D. B. O’Neill, J. P. Korterik, K. Wenderich, G. Mul and A. Huijser, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 16049–16058.
- 57 C. Decavoli, C. L. Boldrini, N. Manfredi and A. Abbotto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, **2020**, 978–999.
- 58 C. J. Wood, K. C. D. Robson, P. I. P. Elliott, C. P. Berlinguette and E. A. Gibson, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 5782.
- 59 F. Brunner, N. Marinakis, C. Wobill, M. Willgert, C. D. Ertl, T. Kosmalski, M. Neuburger, B. Bozic-Weber, T. Glatzel, E. C. Constable and C. E. Housecroft, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 9823–9833.
- 60 A. Sinopoli, C. J. Wood, E. A. Gibson and P. I. P. Elliott, *Inorganica Chimica Acta*, 2017, **457**, 81–89.
- 61 M. Gennari, F. Légalité, L. Zhang, Y. Pellegrin, E. Blart, J. Fortage, A. M. Brown, A. Deronzier, M.-N. Collomb, M. Boujtita, D. Jacquemin, L. Hammarström and F. Odobel, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2254–2258.
- 62 A. Sinopoli, F. A. Black, C. J. Wood, E. A. Gibson and P. I. P. Elliott, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1520–1530.

- 63 K. Fan, F. Li, L. Wang, Q. Daniel, E. Gabrielsson and L. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 25234–25240.
- 64 E. Giannoudis, S. Bold, C. Müller, A. Schwab, J. Bruhnke, N. Queyriaux, C. Gablin, D. Leonard, C. Saint-Pierre, D. Gasparutto, D. Aldakov, S. Kupfer, V. Artero, B. Dietzek and M. Chavarot-Kerlidou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 49802–49815.
- 65 T. Kowacs, Q. Pan, P. Lang, L. O'Reilly, S. Rau, W. R. Browne, M. T. Pryce, A. Huijser and J. G. Vos, *Faraday Discuss.*, 2015, **185**, 143–170.
- 66 N. Pöldme, L. O'Reilly, I. Fletcher, J. Portoles, I. V. Sazanovich, M. Towrie, C. Long, J. G. Vos, M. T. Pryce and E. A. Gibson, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 99–112.
- 67 C. Li, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, R. Zhang and L. Sun, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, **694**, 2814–2819.
- 68 L. Kohler and K. L. Mulfort, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, **373**, 59–65.
- 69 H. Kruszyna, R. Kruszyna, J. Hurst and R. P. Smith, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 1980, **6**, 757–773.
- 70 C. E. Castillo, M. Gennari, T. Stoll, J. Fortage, A. Deronzier, M.-N. Collomb, M. Sandroni, F. Légalité, E. Blart, Y. Pellegrin, C. Delacote, M. Boujtita, F. Odobel, P. Rannou and S. Sadki, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 5806–5818.
- 71 M. A. Gross, C. E. Creissen, K. L. Orchard and E. Reisner, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5537–5546.
- 72 A. Charisiadis, E. Glymenaki, A. Planchat, S. Margiola, A.-C. Lavergne-Bril, E. Nikoloudakis, V. Nikolaou, G. Charalambidis, A. G. Coutsolelos and F. Odobel, *Dyes and Pigments*, 2021, **185**, 108908.
- 73 J. R. Swierk, D. D. Méndez-Hernández, N. S. McCool, P. Liddell, Y. Terazono, I. Pahk, J. J. Tomlin, N. V. Oster, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust and T. E. Mallouk, *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, **112**, 1681–1686.
- 74 M. Yamamoto, L. Wang, F. Li, T. Fukushima, K. Tanaka, L. Sun and H. Imahori, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1430–1439.
- 75 K. L. Materna, A. M. Beiler, A. Thapper, S. Ott, H. Tian and L. Hammarström, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 31372–31381.
- 76 D. A. Hoogeveen, M. Fournier, S. A. Bonke, X.-Y. Fang, A. J. Mozer, A. Mishra, P. Bäuerle, A. N. Simonov and L. Spiccia, *Electrochimica Acta*, 2016, **219**, 773–780.
- 77 L. Tong, A. Iwase, A. Nattestad, U. Bach, M. Weideler, G. Götz, A. Mishra, P. Bäuerle, R. Amal, G. G. Wallace and A. J. Mozer, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9472.
- 78 R. J. Kamire, K. L. Materna, W. L. Hoffeditz, B. T. Phelan, J. M. Thomsen, O. K. Farha, J. T. Hupp, G. W. Brudvig and M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 3752–3764.
- 79 L. Li, L. Duan, F. Wen, C. Li, M. Wang, A. Hagfeldt and L. Sun, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 988–990.
- 80 K. A. Click, D. R. Beauchamp, Z. Huang, W. Chen and Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 1174–1179.
- 81 J. Massin, M. Bräutigam, S. Bold, M. Wächtler, M. Pavone, A. B. Muñoz-García, B. Dietzek, V. Artero and M. Chavarot-Kerlidou, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 17176–17184.
- 82 P. B. Pati, L. Zhang, B. Philippe, R. Fernández-Terán, S. Ahmadi, L. Tian, H. Rensmo, L. Hammarström and H. Tian, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 2480–2495.
- 83 S. Bold, J. Massin, E. Giannoudis, M. Koepf, V. Artero, B. Dietzek and M. Chavarot-Kerlidou, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 3662–3678.
- 84 L. J. Antila, P. Ghamgosar, S. Maji, H. Tian, S. Ott and L. Hammarström, *ACS Energy Lett.*, 2016, **1**, 1106–1111.
- 85 B. Xu, L. Tian, A. S. Etman, J. Sun and H. Tian, *Nano Energy*, 2019, **55**, 59–64.
- 86 J. Hua, L. Shen, S. Zhang, H. Ding, F. Niu, Y. Chu, W. Wu, Y. Hu and K. Hu, *Chem. Commun.*, 2021, 10.1039.D1CC01570B.
- 87 N. Kaeffer, J. Massin, C. Lebrun, O. Renault, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 12308–12311.

- 88 C. D. Windle, J. Massin, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 10509–10516.
- 89 F. Li, K. Fan, B. Xu, E. Gabrielsson, Q. Daniel, L. Li and L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 9153–9159.
- 90 N. Kaeffer, C. D. Windle, R. Brisse, C. Gablin, D. Leonard, B. Jusselme, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 6721–6738.
- 91 Z. Liu, W. Li, S. Topa, X. Xu, X. Zeng, Z. Zhao, M. Wang, W. Chen, F. Wang, Y.-B. Cheng and H. He, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 10614–10622.
- 92 M. G. Gatty, S. Pullen, E. Sheibani, H. Tian, S. Ott and L. Hammarström, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 4983–4991.
- 93 A. M. Brown, L. J. Antila, M. Mirmohades, S. Pullen, S. Ott and L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 8060–8063.
- 94 M. L. Helm, M. P. Stewart, R. M. Bullock, M. R. DuBois and D. L. DuBois, *Science*, 2011, **333**, 863–866.
- 95 R. J. Kamire, M. B. Majewski, W. L. Hoffeditz, B. T. Phelan, O. K. Farha, J. T. Hupp and M. R. Wasielewski, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 541–549.
- 96 www.dailymetalprice.com, .
- 97 G. M. Brown, B. S. Brunshwig, C. Creutz, J. F. Endicott and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1298–1300.
- 98 C. V. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H. A. Schwarz and N. Sutin, *Isr. J. Chem.*, 1982, **22**, 98–106.
- 99 C. V. Krishnan and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2141–2142.
- 100 J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Chemischer Informationsdienst*, , DOI:10.1002/chin.198340125.
- 101 J. L. Dempsey, B. S. Brunshwig, J. R. Winkler and H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1995–2004.
- 102 C. Baffert, V. Artero and M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1817–1824.
- 103 W. T. Eckenhoff, W. R. McNamara, P. Du and R. Eisenberg, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 2013, **1827**, 958–973.
- 104 X. Hu, B. S. Brunshwig and J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8988–8998.
- 105 X. Hu, B. M. Cossairt, B. S. Brunshwig, N. S. Lewis and J. C. Peters, *Chem. Commun.*, 2005, 4723.
- 106 M. Razavet, V. Artero and M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4786–4795.
- 107 A. Bhattacharjee, E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, M. J. Field and V. Artero, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 15166–15174.
- 108 N. Kaeffer, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 1286–1295.
- 109 J. M. Gardner, M. Beyler, M. Karnahl, S. Tschierlei, S. Ott and L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 19322–19325.
- 110 L. Tong, L. Duan, A. Zhou and R. P. Thummel, *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, **402**, 213079.
- 111 N. Queyriaux, R. T. Jane, J. Massin, V. Artero and M. Chavarot-Kerlidou, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **304–305**, 3–19.
- 112 S. Varma, C. E. Castillo, T. Stoll, J. Fortage, A. G. Blackman, F. Molton, A. Deronzier and M.-N. Collomb, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 17544.
- 113 M. Sandroni, R. Gueret, K. D. Wegner, P. Reiss, J. Fortage, D. Aldakov and M.-N. Collomb, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 1752–1761.
- 114 D. Sun, A. Karippa Harshan, J. Pécaut, S. Hammes-Schiffer, C. Costentin and V. Artero, *ChemElectroChem*, 2021, **8**, 2671–2679.
- 115 D. Moonshiram, C. Gimbert-Suriñach, A. Guda, A. Picon, C. S. Lehmann, X. Zhang, G. Doumy, A. M. March, J. Benet-Buchholz, A. Soldatov, A. Llobet and S. H. Southworth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 10586–10596.

- 116 N. Queyriaux, D. Sun, J. Fize, J. Pécaut, M. J. Field, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 274–282.
- 117 G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He and Y. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 5922–5929.
- 118 B. Shan, A. Nayak, R. N. Sampaio, M. S. Eberhart, L. Troian-Gautier, M. K. Brennaman, G. J. Meyer and T. J. Meyer, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 447–455.
- 119 B. Shan, A. Nayak, M. K. Brennaman, M. Liu, S. L. Marquard, M. S. Eberhart and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 6493–6500.
- 120 L. Nhon, B. Shan, A. D. Taggart, R. M. W. Wolfe, T.-T. Li, C. M. Klug, A. Nayak, R. M. Bullock, J. F. Cahoon, T. J. Meyer, K. S. Schanze and J. R. Reynolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 47499–47510.
- 121 Z. Ji, M. He, Z. Huang, U. Ozkan and Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11696–11699.
- 122 S. Lyu, J. Massin, M. Pavone, A. B. Muñoz-García, C. Labrugère, T. Toupance, M. Chavarot-Kerlidou, V. Artero and C. Olivier, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 4971–4980.
- 123 G. Sahara, H. Kumagai, K. Maeda, N. Kaeffer, V. Artero, M. Higashi, R. Abe and O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 14152–14158.
- 124 L. Gong, H. Yin, C. Nie, X. Sun, X. Wang and M. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 34010–34019.
- 125 L. Zhang and J. M. Cole, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 3427–3455.
- 126 S. Bold, T. Straistari, A. B. Muñoz-García, M. Pavone, V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and B. Dietzek, *Catalysts*, 2020, **10**, 1340.
- 127 A. Mishra, M. K. R. Fischer and P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 2474–2499.
- 128 Y. Farré, F. Maschietto, J. Föhlinger, M. Wykes, A. Planchat, Y. Pellegrin, E. Blart, I. Ciofini, L. Hammarström and F. Odobel, *ChemSusChem*, 2020, **13**, 1844–1855.
- 129 Y. Ooyama, A. Ishii, Y. Kagawa, I. Imae and Y. Harima, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 2076.
- 130 D. Joly, M. Godfroy, L. Pellejà, Y. Kervella, P. Maldivi, S. Narbey, F. Oswald, E. Palomares and R. Demadrille, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 6122–6130.
- 131 Y. Liu, Y. Cao, W. Zhang, M. Stojanovic, M. I. Dar, P. Péchy, Y. Saygili, A. Hagfeldt, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 14125–14128.
- 132 E. Wang, Z. Yao, Y. Zhang, G. Shao, M. Zhang and P. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 18292–18300.
- 133 E. Y. Ko, G. E. Park, J. H. Lee, H. J. Kim, D. H. Lee, H. Ahn, M. A. Uddin, H. Y. Woo, M. J. Cho and D. H. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 8838–8847.
- 134 Y. Yang, J. Wang, H. Xu, X. Zhan and X. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 18984–18992.
- 135 M.-C. Tsai, Y.-C. Chiu, M.-D. Lu, Y.-L. Tung, H.-C. Tsai, J.-R. Chang Chien and C.-Y. Lin, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 2744–2754.
- 136 S. Karamshuk, S. Caramori, N. Manfredi, M. Salamone, R. Ruffo, S. Carli, C. Bignozzi and A. Abbotto, *Energies*, 2016, **9**, 33.
- 137 F. Wu, J. Liu, X. Li, Q. Song, M. Wang, C. Zhong and L. Zhu, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, **2015**, 6850–6857.
- 138 M. Godfroy, J. Liotier, V. M. Mwalukuku, D. Joly, Q. Hualmé, L. Cabau, C. Aumaitre, Y. Kervella, S. Narbey, F. Oswald, E. Palomares, C. A. González Flores, G. Oskam and R. Demadrille, *Sustainable Energy Fuels*, 2021, **5**, 144–153.
- 139 D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, T. Meyer, Y. Kervella, P. Maldivi, J. N. Clifford, E. Palomares and R. Demadrille, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 2010–2018.
- 140 D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares and R. Demadrille, *Sci Rep*, 2015, **4**, 4033.
- 141 L. Xu, C. Aumaitre, Y. Kervella, G. Lapertot, C. Rodríguez-Seco, E. Palomares, R. Demadrille and P. Reiss, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1706291.
- 142 G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 931–967.

- 143 A. ADF SCM. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. www.scm.com
- 144 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **132**, 154104.
- 145 E. Van Lenthe and E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 1142–1156.
- 146 N. Queyriaux, E. Giannoudis, C. D. Windle, S. Roy, J. Pécaut, A. G. Coutsolelos, V. Artero and M. Chavarot-Kerlidou, *Sustainable Energy Fuels*, 2018, **2**, 553–557.
- 147 B. Wang, X. Xiao and T. Chen, *Nanoscale*, 2014, **6**, 12287–12297.
- 148 K. Ghosh, G. Masanta and A. P. Chattopadhyay, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, **2009**, 4515–4524.
- 149 C.-H. Chang, Y.-C. Chen, C.-Y. Hsu, H.-H. Chou and J. T. Lin, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 4726–4729.
- 150 S.-H. Chan, C.-P. Chen, T.-C. Chao, C. Ting, C.-S. Lin and B.-T. Ko, *Macromolecules*, 2008, **41**, 5519–5526.
- 151 N. Yu. Gorobets, B. H. Yousefi, F. Belaj and C. O. Kappe, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 8633–8644.
- 152 L. Li, E. A. Gibson, P. Qin, G. Boschloo, M. Gorlov, A. Hagfeldt and L. Sun, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1759–1762.
- 153 C. J. Wood, G. H. Summers, C. A. Clark, N. Kaeffer, M. Braeutigam, L. R. Carbone, L. D’Amario, K. Fan, Y. Farré, S. Narbey, F. Oswald, L. A. Stevens, C. D. J. Parmenter, M. W. Fay, A. La Torre, C. E. Snape, B. Dietzek, D. Dini, L. Hammarström, Y. Pellegrin, F. Odobel, L. Sun, V. Artero and E. A. Gibson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 10727–10738.
- 154 L. D’Amario, G. Boschloo, A. Hagfeldt and L. Hammarström, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19556–19564.
- 155 Z. Wei, H. Qiao, H. Yang, C. Zhang and X. Yan, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **479**, 855–858.
- 156 A. Kumar and P. P. Sahay, *Appl. Phys. A*, 2021, **127**, 286.
- 157 A. S. Bhatt, R. Ranjitha, M. S. Santosh, C. R. Ravikumar, S. C. Prashantha, R. R. Maphanga and G. F. B. L. e Silva, *Materials*, 2020, **13**, 2961.
- 158 Z. Saki, K. Sveinbjörnsson, G. Boschloo and N. Taghavinia, *ChemPhysChem*, 2019, **20**, 3322–3327.
- 159 D. Ameline, S. Diring, Y. Farre, Y. Pellegrin, G. Naponiello, E. Blart, B. Charrier, D. Dini, D. Jacquemin and F. Odobel, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 85530–85539.
- 160 J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt and S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 8940–8943.
- 161 M. Raissi, Y. Pellegrin, S. Jovic, M. Boujtita and F. Odobel, *Sci Rep*, 2016, **6**, 24908.
- 162 X. L. Zhang, Z. Zhang, D. Chen, P. Bäuerle, U. Bach and Y.-B. Cheng, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9885.
- 163 A. M. El-Zohry and B. Zietz, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 16300–16307.
- 164 S. Rühle, M. Greenshtein, S.-G. Chen, A. Merson, H. Pizem, C. S. Sukenik, D. Cahen and A. Zaban, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 18907–18913.
- 165 T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka and S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 12218–12219.
- 166 L. Favereau, Y. Pellegrin, L. Hirsch, A. Renaud, A. Planchat, E. Blart, G. Louarn, L. Cario, S. Jovic, M. Boujtita and F. Odobel, *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**, 1601776.
- 167 K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama and H. Arakawa, *Langmuir*, 2004, **20**, 4205–4210.
- 168 L. Zhu, H. Yang, C. Zhong and C. M. Li, *Chem. Asian J.*, 2012, **7**, 2791–2795.
- 169 Y.-S. Yen, W.-T. Chen, C.-Y. Hsu, H.-H. Chou, J. T. Lin and M.-C. P. Yeh, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 4930–4933.
- 170 J. Cui, J. Lu, X. Xu, K. Cao, Z. Wang, G. Alemu, H. Yuang, Y. Shen, J. Xu, Y. Cheng and M. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 16433–16440.
- 171 D. Dini, Y. Halpin, J. G. Vos and E. A. Gibson, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **304–305**, 179–201.
- 172 N. Queyriaux, D. Sun, J. Fize, J. Pécaut, M. J. Field, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 274–282.

- 173 R. Gueret, C. E. Castillo, M. Rebarz, F. Thomas, M. Sliwa, J. Chauvin, B. Dautreppe, J. Pécaut, J. Fortage and M.-N. Collomb, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 9043–9056.
- 174 C. Nie, W. Ni, L. Gong, J. Jiang, J. Wang and M. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 27432–27440.
- 175 K. Rajasekaran, A. Sarathi and S. Ramalakshmi, *J Chem Sci*, 2008, **120**, 475–480.
- 176 C. Jiao, L. Gao, H. Zhang, B. Yu, H. Cong and Y. Shen, *Biomacromolecules*, 2020, **21**, 1234–1242.
- 177 F. Daubeuf, M. Hachet-Haas, P. Gizzi, V. Gasparik, D. Bonnet, V. Utard, M. Hibert, N. Frossard and J.-L. Galzi, *Journal of Biological Chemistry*, 2013, **288**, 11865–11876.
- 178 F. Wudl, M. Kobayashi and A. J. Heeger, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 3382–3384.
- 179 S. Bold, L. Zedler, Y. Zhang, J. Massin, V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and B. Dietzek, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 10594–10597.
- 180 W. Nie, D. E. Tarnopol and C. C. L. McCrory, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 3764–3778.
- 181 E. S. Andreiadis, P.-A. Jacques, P. D. Tran, A. Leyris, M. Chavarot-Kerlidou, B. Jusselme, M. Matheron, J. Pécaut, S. Palacin, M. Fontecave and V. Artero, *Nature Chem*, 2013, **5**, 48–53.
- 182 A. Moinel, M. Brochnow, C. Aumaître, E. Giannoudis, J. Fize, C. Saint-Pierre, J. Pécaut, P. Maldivi, V. Artero, R. Demadrille and M. Chavarot-Kerlidou, *Sustainable Energy Fuels*, 2022, **6**, 3565–3572.
- 183 C. W. Tornøe, C. Christensen and M. Meldal, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 3057–3064.
- 184 V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin and K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2596–2599.
- 185 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, **5**, 20140083.
- 186 D. A. Hoogeveen, M. Fournier, S. A. Bonke, A. Nattestad, A. Mishra, P. Bäuerle, L. Spiccia, A. J. Mozer and A. N. Simonov, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 25836–25846.
- 187 N. Queyriaux, E. S. Andreiadis, S. Torelli, J. Pécaut, B. S. Veldkamp, E. A. Margulies, M. R. Wasielewski, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero, *Faraday Discuss.*, 2017, **198**, 251–261.
- 188 L. Zhang, L. Favereau, Y. Farre, A. Maufroy, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Hissler, D. Jacquemin, F. Odobel and L. Hammarström, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 77184–77194.

Partie expérimentale

- **Chemicals used.**

All reagents were obtained from commercially available sources (Sigma-Aldrich, Fluorochem and Alfa-Aesar) and used without further purification. Solvents were dried from appropriate drying agents (sodium and benzophenone for THF) and freshly distilled under argon before use. Batches of [Cu(DO)(DOH)N₃pn(OH₂)](ClO₄) (**Cu-N₃**)¹⁸⁷, **Co** (Co(DO)(DOH)pnBr₂), **^{tBu}T1** and **^{tBu}T2R** synthesized and characterized during the course of our previous studies^{83,185} were employed to record UV-Vis absorption spectra in dichloromethane. Batch of **T2R-Cat1** synthesized and characterized during the same previous studies was used for photo-electrochemical tests for hydrogen production.

- **General characterization methods and equipment.**

Nuclear magnetic resonance spectroscopy. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded at 298 K on a Bruker Avance spectrometer operating at 400 MHz for ¹H and 100 MHz for ¹³C and the resulting spectra are referenced to the residual solvent peak and reported in relative to tetramethylsilane reference ($\delta = 0$ ppm). The obtained spectra were treated using the software TOPSPIN (Bruker). The multiplicity of the peaks is as follows: s (singlet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet).

UV-Vis et emission spectra. Emission fluorescence and UV-Vis absorption spectra of compounds were recorded on Perkin Elmer LS50B spectrofluorimeter and on an Agilent Cary 60 UV-Vis spectrometer, respectively, in a 1 cm optical light path quartz cuvette at 25 °C.

Electronic conductivity measurements. The electronic conductivity of NiO mesoporous films was measured with an Ossila Four-Point Probe System and the corresponding Ossila software. This measurement uses four probes arrayed in a line, with equal spacing between each probe. A current is passed between the outer two probes, causing a reduction in voltage between the inner two probes. By measuring this change in voltage, the electronic conductivity can then be calculated.

ESI mass spectrometry. Electrospray ionization mass spectrometric measurements were carried out on a Thermoquest Finnigan LCQ spectrometer in positive and negative mode by Jacques Pécaut at IRIG/SyMMES/CIBEST/CEA Grenoble.

MALDI-ToF mass spectrometry. The mass spectra were acquired in positive ion mode on a Bruker Microflex LRF mass spectrometer equipped with a 337 nm nitrogen laser and pulse delay extraction. The resolution was increased by using the reflector mode, which allows obtaining the isotopic profile. The matrix was prepared as saturated solution of α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (HCCA) in 7:3 acetonitrile/water (v/v). Sample (1 μ L) was added to 1 μ L of the matrix solution and spotted on a polished stainless target plate using the dried droplet method. Mass spectra were calibrated using reference peptides mixture of known masses. The measurements were carried out by Christine Saint-Pierre at IRIG/SyMMES/CREAB/CEA Grenoble.

High resolution mass spectrometry (HRMS). Accurate mass measurements (HRMS) were performed at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) in Rennes on a Bruker MaXis 4G (Upgrade of MicrO-Tof-Q2).

Elemental Analysis (EA). Elemental analysis were performed at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) in Rennes on a Microanalyseur Flash EA1112.

Electrochemistry in solution. Electrochemical analysis was performed with a BioLogic SP300 potentiostat controlled via EC-Lab V10 software. Electrochemical measurements were recorded in a three-electrode cell combining a glassy-carbon or platinum working electrode, a platinum wire counter electrode and a custom-made Ag/AgCl reference electrode. Typical measurements were carried out in argon-purged dichloromethane or *N*-dimethylformamide solution (0.1 M *n*-Bu₄NBF₄ as supporting electrolyte) at 25 °C with a scan speed of 50 mV.s⁻¹. Ferrocene was added at the end of each measurement as an internal reference; hence, every value is referenced versus the Fc⁺⁰ redox couple.

Photoelectrochemical measurements. For a typical photoelectrocatalytic experiment, irradiation was carried out with a Newport 300W ozone-free Xe lamp operated at 280 W, equipped with a water-filled filter (Spectra-Physics 6123NS) to eliminate IR irradiation ($\lambda > 800$ nm) and a UV cut-off filter (Spectra-Physics 59472, $\lambda < 400$ nm). The power density was measured with a Newport PM1918-R power-meter and calibrated to 0.65 sun (corresponding to the 400-800 nm range of the full spectrum). The experiments were performed in a three-electrode cell, using the NiO-sensitized film as working electrode (2.5 to 3.5 cm², measured for each experiment), Ag/AgCl as the reference electrode and a Pt wire as the counter electrode. The supporting electrolyte were either a 0.1 M 2-(*N*-morpholino)ethanesulfonic acid (MES) / 0.1 M NaCl buffer at pH 5.5 or an acetic buffer solution at pH 4.5. The volume of supporting electrolyte (around 4 mL) and the headspace volume (around 2.5 mL) were accurately measured for each single experiment. The different compartments of the cell and the electrolyte were degassed for 30 minutes before the PEC experiments. The amount of evolved hydrogen was determined after two, three or six hours, depending on the experiment, by sampling 50 μ L of the headspace in Perkin Elmer Clarus 580 gas chromatograph equipped with a molecular sieve 5 A column (30 m – 0.53 mm). The amount of hydrogen dissolved inside the electrolyte was determined using a H₂ microsensor from Unisense connected to the UniAmp Single Channel.

Density Functional Theory (DFT). Prior to any synthesis, the energy level and the localization of the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) of target molecules were calculated a computational method. The calculations were made using the ADF 2016 package.^{142,143} Geometry optimizations were carried out with the revPBE functional where dispersion was taken into account based on the Grimme's D3 correction¹⁴⁴, followed by a single-point with B3LYP and modelling the solvent using the COSMO model for water. The TZ2P basis sets¹⁴⁵ were used for optimizations and single points.

F108-templated NiO films and Li-doped F108-templated NiO films preparation and characterization.

NiO films: NiO films were prepared according to our previously reported procedure.⁸⁷ The precursor solution was prepared by mixing NiCl₂ (2 g), F108 triblock co-polymer (2 g), Milli-Q water (6 g) and ethanol (12 g). After overnight sonication and centrifugation, the supernatant solution was filtered through a 0.45 μm pore size polyethersulfone syringe filter. FTO-coated glass substrates (2.2 mm thick, 7 ohm/sq from Solaronix) were cleaned by sonication in Gigapur solution, water then ethanol for 10 min each. A 15 min ozone treatment was performed to remove any impurities from the surface of the substrate. The F108 precursor solution was then spin-coated on the substrates (5000 rpm, 60 s), followed by sintering (30 min temperature ramp from 25 °C to 450 °C and 30 min at 450 °C) in the air in a flat oven. The spin-coating process was repeated four times to end up with a film thickness comprised between 700 nm and 1 μm, as measured by cross-section scanning electron microscopy.

Li-doped NiO films: Similar precursor solution was prepared as well as a highly concentrated (8 M) solution of LiCl (340 mg) in deionized water (1 mL). Then, addition of this solution in the precursor solution was done to obtain a range of Li-containing precursor solution (1.5, 3 and 7.5 molar%). The Li-doped NiO films were then made similarly to NiO films. Unfortunately, the 7.5% Li-doped NiO electrodes peeled off during the calcination of the 2nd layer and were, then, non-studied.

For the p-DSSC NiO electrodes prepared in the STEP lab, same protocol was followed but using FTO-coated glass substrates (2.2 mm thick, 7 ohm/sq from Solaronix) with a mask in order to obtain a 5x5 mm² NiO deposition.

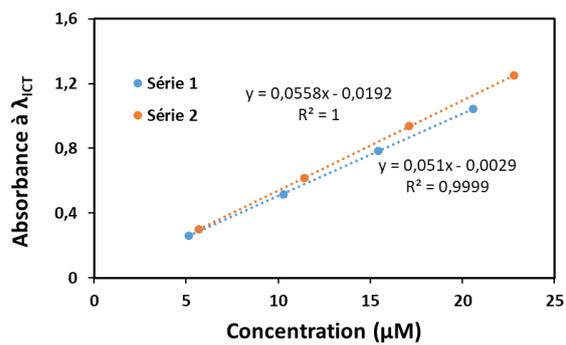
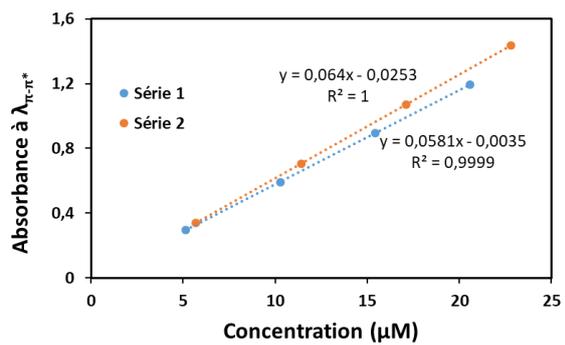
NiO film sensitization. The F108-templated NiO films were soaked for 24 hours in a 0.5 mM solution of corresponding dyes or dyads in CHCl₃ at room temperature on an orbital stirring table. The electrodes were then rinsed with CHCl₃ and EtOH (except for Li-doped electrodes which are sensitive to ethanol), then dried in air.

Concerning the p-DSSC NiO electrodes, the same procedure was followed but using a 0.5 mM solution of corresponding dyes in CHCl₃/*tert*-BuOH (1/1) with, sometimes, 5 equivalents of CDCA in the dyeing bath.

Determination of the dye or dyad loading. Every film was cut in half after sensitization. The first half was used to determine the dyad (dye) loading while the second half was used for the photoelectrochemical tests. The freshly grafted half of the film was dipped for 4 hours in 5 mL of a 0.1 M solution of phenylphosphonic acid in THF in order to desorb the dyad from the surface, according to previously reported procedures.^{64,188} The absorption spectrum of the desorption solution was then recorded. Knowing the molar extinction coefficient of the dye or dyad, this allows to determine the amount of dye/dyad loaded on the NiO film.

Determination of the molar extinction coefficient of the dyes or dyads. A duplicate series of four measurements, with concentration of the dye/dyad ranging from 5 to 25 μM typically in DCM or in 0.1 M solution of phenylphosphonic acid in THF, were prepared. For each series, the absorbance recorded at wavelengths λ_{π-π*} and λ_{ICT} was plotted in function of the dye/dyad concentration. According to the Beer-Lambert's law ($A = \epsilon \times C \times d$, where $d = 1$ cm), the steering coefficient of this function is the molar extinction coefficient.

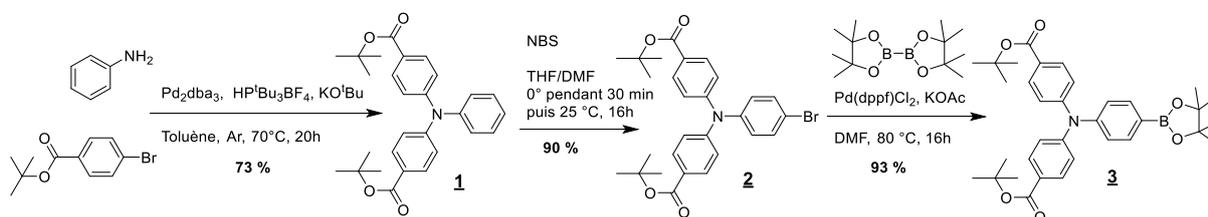
Partie expérimentale



Régressions linéaires pour le calcul des coefficients d'extinction molaires $\epsilon_{\pi-\pi^*}$ (gauche) et ϵ_{ICT} (droite) du colorant ^{tBu}AM2.

Synthèse

Chapitre 1 :



Compound 1:

In a 100mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, aniline (0.81mL, 8.9mmol, 1 eq) and *tert*-butyl-4-bromobenzoate (5g, 18.2mmol, 2.1 eq) were dissolved in 40mL of toluene. The mixture was Ar-bubbled for 20min then potassium *tert*-butylate (2.5g, 22.3mmol, 2.5 eq), Pd₂dba₃ (164mg, 0.18mmol, 0.02 eq) and HP^tBu₃BF₄ (208mg, 0.72mmol, 0.08 eq) were added. The reaction mixture was stirred at 90°C for 18h. The mixture was poured into 20mL of water and 10mL of 4M NaOH solution were added. Organic layers were extracted with CH₂Cl₂, washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 5.72g of a crude brown oil was recovered. Compound 1 was purified by column chromatography on silica gel (Hex/EA, (95/5) -> (90/10) -> (80/20), (v/v)). (**2.9g, 6.5mmol, 73% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.86 (d, J=8.8 Hz, 4H); 7.29 (m, 2H); 7.12 (m, 3H); 7.05 (d, J=8.8 Hz, 4H); 1.57 (s, 18H).

Compound 2:

In a 100mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, 1 (3.88g, 8.7mmol, 1 eq) was dissolved in 20mL of freshly distilled THF. The mixture was cooled down to 0°C and protected from light with Al foil. A solution of *N*-bromosuccinimide (1.71g, 9.6mmol, 1.1 eq) in 10mL of DMF was added dropwise. The reaction was then stirred for 16h while warming up to 25°C. The mixture was poured in 20mL of water. A pink precipitate appeared, was filtered off and washed with EA. The filtrate was washed with 1M HCl solution then extracted with EA. The organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 4.8g of crude pink solid was recovered. Compound 2 was purified by trituration in hexane. A white solid was recovered (**4.0g, 7.6mmol, 88% yield**).

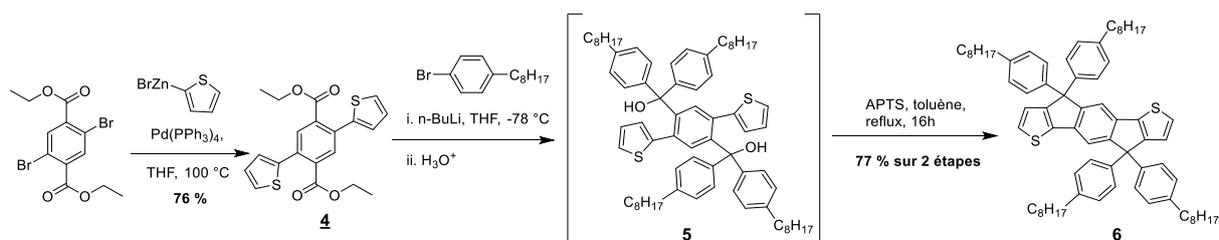
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.85 (d, J=8.8 Hz, 4H); 7.37 (d, J=8.8 Hz, 2H); 7.02 (d, J=8.8 Hz, 4H); 6.96 (d, J=8.8 Hz, 2H); 1.54 (s, 18H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 165.1, 150.3, 145.4, 132.8, 130.9, 127.3, 126.6, 122.7, 117.7, 80.7, 28.2, 27.7.

Compound 3:

In a 100mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, 2 (2.5g, 4.7mmol, 1 eq), bis(pinacolato)diboron (1.39g, 5.5mmol, 1.15 eq) and potassium acetate (1.40g, 14.3mmol, 3 eq) were dissolved in 40mL of anhydrous DMF. The reaction mixture was degassed with Ar for 30min, then Pd(dppf)Cl₂/CH₂Cl₂ (140mg, 0.19 mmol, 0.04 eq) was added. The mixture was stirred at 80 °C for 16h. The mixture was

poured in 50mL of water then extracted with CH₂Cl₂. Organic layers were washed with 1M HCl, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **3** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (90/10) -> (80/20) -> (50/50), (v/v)). (2.51g, 4.4 mmol, 93% yield).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.84 (d, J=8.8 Hz, 4H) ; 7.72 (d, J=8.4 Hz, 2H) ; 7.05 (m, 6H) ; 1.55 (s, 18H) ; 1.31 (s, 12H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 165.2, 150.5, 149.0, 136.3, 130.8, 126.6, 124.4, 123.1, 83.8, 83.4, 80.6, 28.2, 25.0, 24.9.



Compound **4**:

In a 500mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, diethyl 2,5-dibromoterephthalate (4.47g, 12mmol, 1 eq), was dissolved in 80mL of anhydrous THF. A commercial solution of 0.5M thiophene-2-yl zinc in THF (52mL, 26mmol, 2.2 eq) was added followed by Pd(PPh₃)₄ (0.3g, 0.26mmol, 0.02 eq). The reaction mixture was stirred for 2h at reflux then cooled down to 20°C, poured into saturated ammonium chloride solution and extracted with ethyl acetate. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. The Pd catalyst was filtered off with silica. 4.78g of crude was recovered. Compound **4** was recrystallized in ethanol and washed with pentane (3.5g, 9mmol, 76% yield).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.81 (s, 2H) ; 7.39 (dd, J=4.9, 1,4 Hz, 2H) ; 7.09 (m, 4H) ; 4.22 (q, J=7.1 Hz, 4H) ; 1.15 (t, J=7.1 Hz, 6H).

Compound **5**:

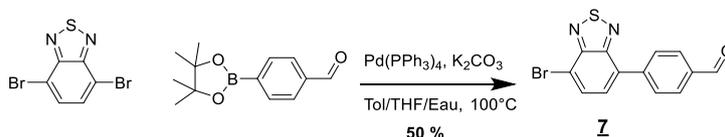
In a 250mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, 4-bromophenyl octane (7mL, 29.3mmol, 4.8 eq) was dissolved in 30mL of freshly distilled THF and cooled down to -78°C. A commercial solution of 2.5M *n*-butyllithium in hexane (11.7mL, 29.3mmol, 4.8 eq) was added dropwise. The mixture was stirred at -78°C for 1h. A solution of compound **4** (2.36g, 6.1mmol, 1eq) in 20mL of freshly distilled THF was added dropwise. The mixture was stirred at -78°C for 20min then 16h while warming up to 25°C. The mixture was poured in a 1M HCl solution then extracted with ethyl acetate. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 6.12g of crude was recovered and used without further purification for the next step.

Compound **6**:

In a 250mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **5** (6.12g, 6.1mmol, 1 eq) and para-toluenesulfonic acid (2.32g, 12.2mmol, 2 eq) were dissolved in 80mL of toluene. The mixture was stirred at reflux for 2h then cooled down to 25°C, poured in a saturated solution of sodium carbonate

then extracted with ethyl acetate. Organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. 5.39g of crude was recovered. Compound **6** was recrystallized in ethanol (**4.72g, 4.65mmol, 77% yield**).

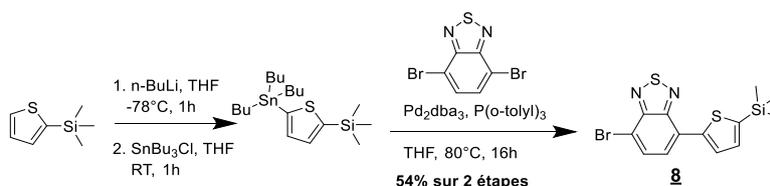
RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.43$ (s, 2H) ; 7.23 (d, $J=4.9$ Hz, 2H) ; 7.14 (m, 8H) ; 7.04 (d, $J=8.4$ Hz, 8H) ; 6.99 (d, $J=4.9$ Hz, 2H) ; 2.55 (m, 8H) ; 1.59 (m, 8H) ; 1.28 (m, 40 H) ; 0.87 (t, $J=6.9$ Hz, 12 H). **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz):** $\delta = 156.0, 153.6, 142.2, 141.5, 141.4, 135.3, 128.4, 128.0, 127.5, 123.3, 117.6, 62.8, 35.7, 32.0, 31.5, 29.6, 29.4, 22.8, 14.3$



Compound **7**:

In a 250mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, dibromo-benzothiadiazole (2.85g, 10.3mmol, 1.2 eq) and the boropinacolic-formylphenyl ester (2g, 8.6mmol, 1 eq) were dissolved in a toluene/THF/ H_2O (10/1/1) (v/v/v) solution. The mixture was degassed with Ar for 30min. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.3g, 0.26mmol, 0.03 eq) and potassium carbonate (2.36g, 17.1mmol, 2 eq) were added. The reaction mixture was stirred at 100°C for 48h, then cooled down to 25°C , poured in a saturated solution of NaCl then extracted with ethyl acetate. Organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. 2.53g of a mixture of mono and di-substituted (2/1 ratio) was recovered. A first recrystallization in methylethylcetone was performed to remove the di-substituted product. Then, compound **7** was purified by column chromatography on silica gel (hexane/THF, (95/5), (v/v)). (**2.56g, 8.46mmol, 50% yield**).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 10.12$ (s, 1H) ; 8.07 (q, $J=8.4$ Hz, 4H) ; 7.98 (d, $J=7.6$ Hz, 1H) ; 7.66 (d, $J=7.6$ Hz, 1H)

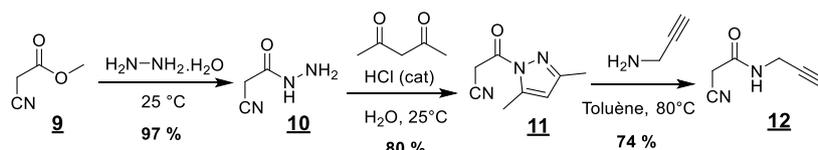


Compound **8**:

In a 250mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, 2-trimethylsilylthiophene (1.09mL, 6.5mmol, 1 eq) was dissolved in 30mL of freshly distilled THF then cooled down to -78°C . A commercial solution of 2.5M *n*-butyllithium in hexane (2.6mL, 6.5mmol, 1 eq) was added dropwise. The mixture was stirred for 1h at -78°C , then tributyltin chloride (1.85mL, 6.8mmol, 1.05 eq) was added. Mixture was stirred 1h at 25°C , then poured in 20 mL of 1M NH_4Cl solution and extracted with ethyl acetate. Organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. The crude and the 4,4'-dibromobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (2.15g, 7.30mmol, 1.12 eq) were dissolved in 30mL of freshly distilled THF. After degassing with Ar for 20min, Pd_2dba_3 (237mg, 0.20mmol, 0.03 eq) and $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ (119mg, 0.40mmol, 0.06 eq) were added. The reaction mixture was stirred for 3h at 80°C then poured

in 30 mL of 1M NH₄Cl solution and extracted with ethyl acetate. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **8** was purified by sublimation then column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (95/5), (v/v)). (**1.30g, 3.5mmol, 54% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.98 (d, J=3.5 Hz, 1H) ; 7.63 (d, J=7.7 Hz, 1H) ; 7.51 (d, J=7.7 Hz, 1H) ; 7.26 (d, J=3.6 Hz, 1H) ; 0.39 (s, 9H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 153.5 ; 151.4 ; 143.3 ; 142.7 ; 134.9 ; 132.0 ; 129.1 ; 126.7 ; 125.6 ; 112.1 ; 0.03. **E.A. :** calculated: C: 42.27, H: 3.55, N: 7.58, S: 17.36, found: C: 42.42, H: 3.56, N: 7.29, S: 17.31



Compound **10**:

In a 25mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, monohydrated hydrazine (1.49mL, 30mmol, 1 eq) was cooled down to 0°C. Commercial methyl cyanoacetate **9** (2.67mL, 30mmol, 1 eq) was added dropwise. Reaction mixture was stirred for 1h at 25°C. Reaction mixture was poured into cold water then the white precipitate was filtered off, washed with diethyl ether then dried. Compound **10** was recovered and used without further purification (**2.93g, 29mmol, 97% yield**).

RMN ¹H ((CD₃)₂SO, 400 MHz): δ = 9.30 (s, 1H) ; 4.36 (s, 2H) ; 3.54 (s, 2H)

Compound **11**:

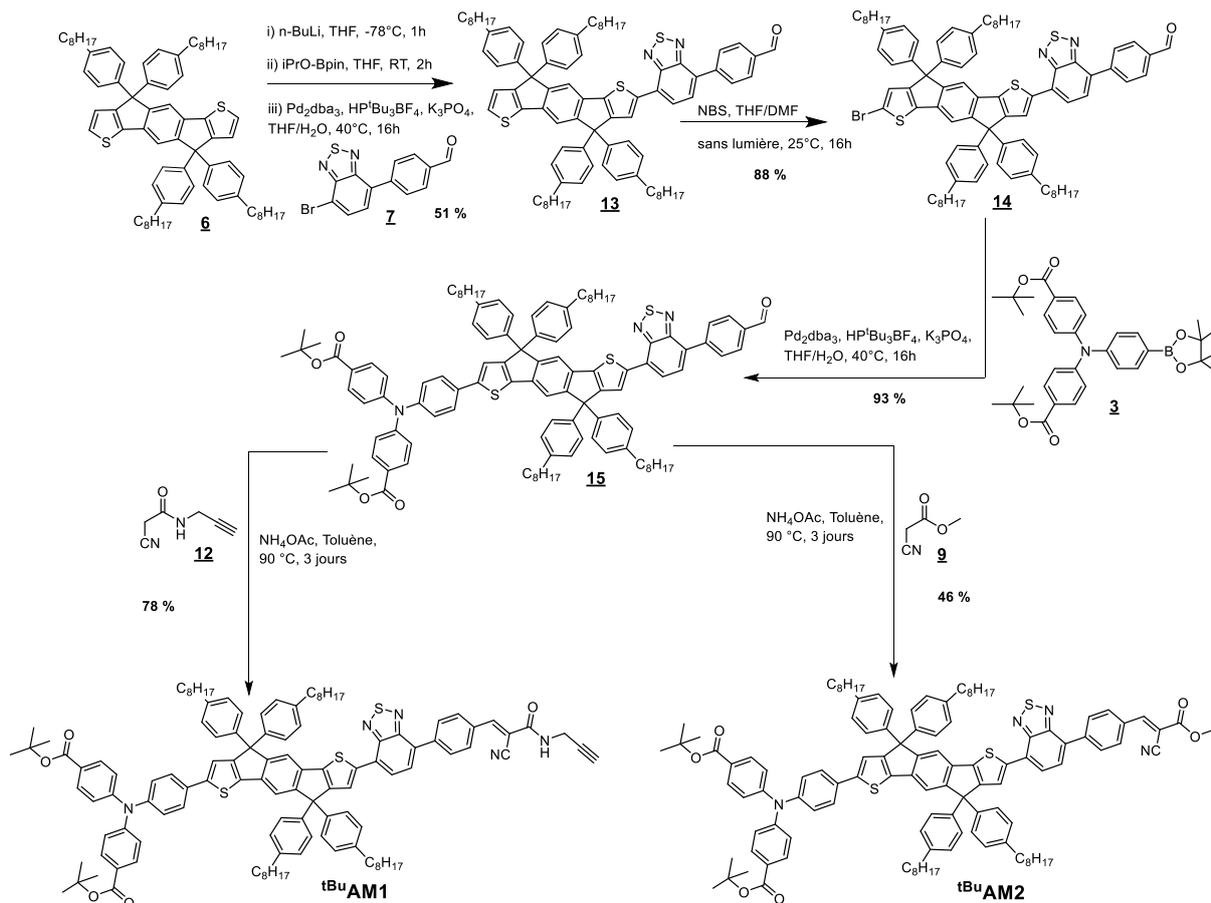
In a 100mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **10** (2.93g, 29mmol, 1 eq) was dissolved in a 0.5M HCl solution (12mL, 6mmol, 0.2 eq). Acetylacetone (3.04mL, 30mmol, 1 eq) was added. Reaction mixture was stirred for 1h at 25°C, then cooled down to 0°C. The white precipitate was filtered off, washed with water then dried. Compound **11** was recovered and used without further purification (**3.82g, 23mmol, 80% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.03 (s, 1H) ; 4.28 (s, 2H) ; 2.55 (s, 3H) ; 2.22 (s, 3H)

Compound **12**:

In a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **11** (1.82g, 11mmol, 1 eq) was dissolved in 10mL of toluene. The reaction mixture was heated up to 80°C for complete dissolution, then propargylic amine (0.71mL, 11mmol, 1 eq) was added. The reaction mixture was stirred for 10min at 80°C then 1h at 25°C. Cold water was added to the mixture, the white precipitate was filtered off, washed with diethyl ether then dried. Compound **12** was recovered and used without further purification (**0.99g, 8.1mmol, 74% yield**).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.32 (s, 1H), 4.11 (dd, J = 5.3, 2.6 Hz, 2H), 3.41 (s, 2H), 2.30 (t, J = 2.6 Hz, 1H)



Compound **13**:

In a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **6** (0.93g, 0.91mmol, 1 eq) was dissolved in 20 mL of freshly distilled THF then cooled down to -78 °C. A commercial solution of 2.5M *n*-BuLi in hexane (0.40mL, 1mmol, 1.1 eq) was added dropwise. Let stir for an hour at -78°C then isopropoxyBpin (0.22 mL, 1.09mmol, 1.1 eq) was added dropwise. Let stir at -78°C for 10min then one hour at 25°C. The mixture was poured in a water then extracted with ethyl acetate. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 1.03g of crude was recovered. This crude was dissolved in a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask along with compound **7** (0.3g, 1mmol, 1.1 eq) and potassium acetate (0.57g, 2.7mmol, 3 eq) in 20mL of THF and 5mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd₂dba₃ (16.5mg, 18μmol, 0.02 eq) and HP^tBu₃BF₄ (21mg, 72μmol, 0.08 eq) were added. Let stir at 40°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in a saturated solution of NaCl then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 1.15g of crude was recovered. Compound **13** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (9/1) then (8/2), (v/v)). (580mg, 0.46mmol, 51% yield).

RMN¹**H** (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 10.10 (s, 1H) ; 8.15 (q, J=8.3 Hz, 2H) ; 8.09 (s, 1H) ; 8.04 (d, J=8.3 Hz, 2H) ; 7.94 (d, J=7.6 Hz, 1H) ; 7.78 (d, J=7.7 Hz, 1H) ; 7.53 (s, 1H) ; 7.46 (s, 1H) ; 7.27 (d, J=5.0 Hz, 1H) ; 7.25 (d, J=8.2 Hz, 4H) ; 7.17 (d, J=8.2 Hz, 4H) ; 7.08 (m, 8H) ; 7.02 (d, J=5.0 Hz, 1H) ; 2.56 (m, 8H) ; 1.59 (m, 8H) ; 1.28 (m, 40 H) ; 0.86 (m, 12H). **RMN**¹³**C** (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 191.7, 156.8, 156.4, 154.0, 153.9, 153.6, 152.4, 143.9, 143.1, 142.1, 142.0, 141.7, 141.6, 141.3, 136.1, 135.7, 135.0, 130.2, 130.0, 129.7, 128.9, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 124.3, 124.1, 123.3, 118.1, 117.6, 63.4, 62.9, 35.7, 32.0, 31.5, 29.6, 29.4, 22.8, 14.3

Compound **14**:

In a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, **13** (520mg, 0.41mmol, 1 eq) was dissolved in 15mL of freshly distilled THF. The mixture was cooled down to 0°C and protected from light with Al foil. A solution of *N*-bromosuccinimide (77mg, 0.43mmol, 1.05 eq) in 10mL of DMF was added dropwise. The reaction was then stirred for 16h while warming up to 25°C. The mixture was poured in 10mL of a saturated NaCl solution then extracted with diethylether. The organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 580mg of crude solid was recovered. Compound **14** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (8/2), (v/v)). (**480mg, 0.36mmol, 88% yield**).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 10.09 (s, 1H) ; 8.16 (q, J=7.9 Hz, 2H) ; 8.16 (s, 1H) ; 8.01 (d, J=8.3 Hz, 2H) ; 7.88 (d, J=7.5 Hz, 1H) ; 7.73 (d, J=7.5 Hz, 1H) ; 7.63 (s, 1H) ; 7.51 (s, 1H) ; 7.30 (d, J=8.0 Hz, 1H) ; 7.20 (d, J=8.2 Hz, 4H) ; 7.14 (m, 8H) ; 7.09 (s, 1H) ; 2.59 (t, J=6.4 Hz, 8H) ; 1.61 (m, 8H) ; 1.31 (m, 40 H) ; 0.90 (m, 12H). **RMN ¹³C (CD₂Cl₂, 100 MHz):** δ = 191.9, 157.5, 155.6, 154.5, 154.0, 153.3, 152.7, 143.7, 143.3, 142.6, 142.5, 142.4, 142.1, 141.9, 141.8, 136.2, 135.9, 135.7, 130.9, 130.1, 129.2, 129.0, 128.4, 128.2, 126.7, 124.9, 124.3, 118.3, 117.9, 114.6, 64.1, 63.7, 36.0, 32.4, 32.0, 30.0, 29.7, 23.2, 14.4

Compound **15**:

In a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **14** (613mg, 0.46mmol, 1 eq), compound **3** (289mg, 0.50mmol, 1.1 eq) and potassium acetate (263mg, 1.24mmol, 2.7 eq) were dissolved in 12mL of THF and 3mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd₂dba₃ (8.2mg, 9μmol, 0.02 eq) and HP^tBu₃BF₄ (10.7mg, 37μmol, 0.08 eq) were added. Let stir at 40°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in a saturated solution of NaCl then extracted with ethylacetate. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 859mg of crude was recovered. Compound **15** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (8/2) then (5/5), (v/v)). (**724mg, 0.43mmol, 93% yield**).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 10.09 (s, 1H) ; 8.18 (q, J=8.3 Hz, 2H) ; 8.16 (s, 1H) ; 8.02 (d, J=8.3 Hz, 2H) ; 7.98 (d, J=7.5 Hz, 1H) ; 7.86 (d, J=8.8 Hz, 4H) ; 7.82 (d, J=7.6 Hz, 1H) ; 7.58 (s, 1H) ; 7.56 (d, J=8.6 Hz, 2H) ; 7.50 (s, 1H) ; 7.24 (m, 8H) ; 7.10 (m, 15H) ; 2.57 (m, 8H) ; 1.57 (m, 26H) ; 1.28 (m, 40 H) ; 0.86 (m, 12H). **RMN ¹³C (CD₂Cl₂, 100 MHz):** δ = 191.6, 165.1, 157.2, 156.8, 154.0, 153.7, 153.5, 152.4, 150.4, 146.9, 145.7, 143.5, 143.1, 142.0, 141.9, 141.8, 141.7, 140.1, 135.9, 135.8, 134.9, 131.2, 130.7, 130.5, 129.7, 129.6, 128.9, 128.5, 127.9, 127.8, 126.6, 126.5, 126.1, 124.5, 123.8, 122.7, 118.9, 117.8, 117.3, 80.6, 63.3, 35.5, 31.9, 31.5, 29.5, 29.3, 28.0, 22.7, 13.9. **E.A. : calculated:** C: 79.77, H: 7.41, N: 2.47, S: 5.65, **found:** C: 79.60, H: 7.29, N: 2.02, S: 5.50

Compound ^tBu**AM1**:

In a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **15** (200mg, 0.12mmol, 1 eq), compound **12** (29mg, 0.24mmol, 2 eq) and ammonium acetate (181mg, 2.4mmol, 20 eq) were dissolved in 20mL of toluene. Reaction mixture was stirred at 90°C for 72h then cooled down to 25°C, poured into water, then extracted with ethylacetate. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 250mg of crude was recovered. Compound ^tBu**AM1** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (95/5), (v/v)) then washed with methanol. (**167mg, 0.93mmol, 78% yield**).

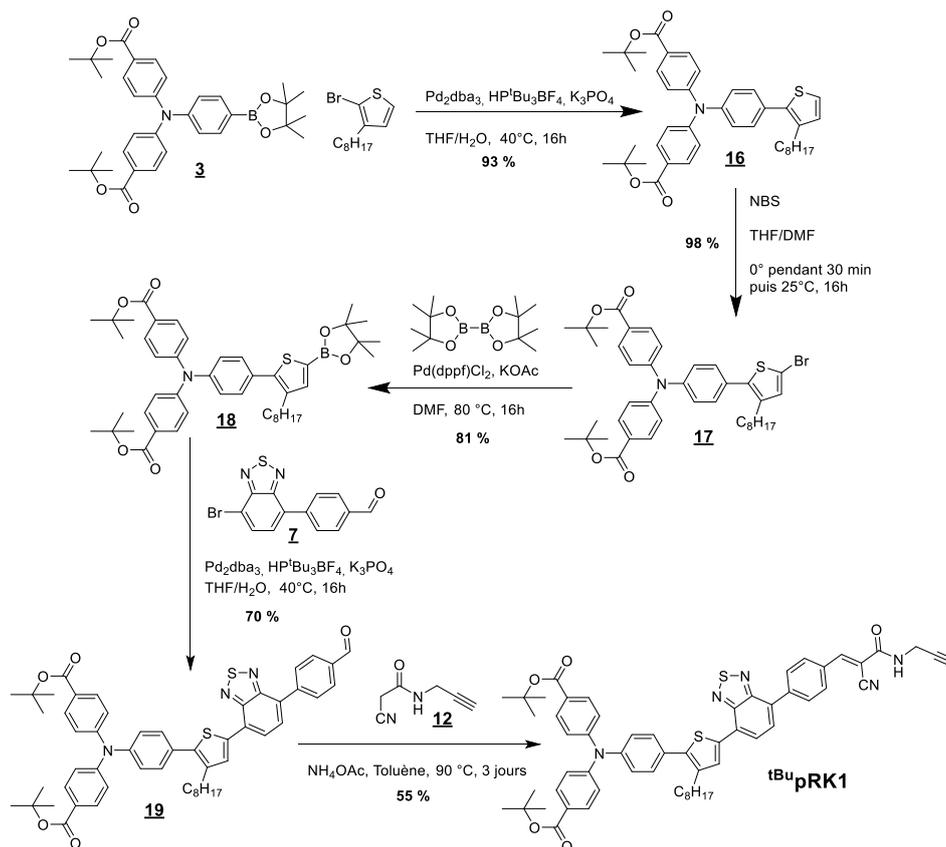
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.42 (s, 1H) ; 8.13 (q, J = 8.8 Hz, 4H) ; 8.10 (s, 1H) ; 7.93 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.89 (d, J = 8.8 Hz, 4H) ; 7.78 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.53 (s, 1H) ; 7.52 (d, J = 8.5 Hz, 2H) ; 7.46 (s,

1H); 7.27 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H); 7.21 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H); 7.10 (m, 15H); 6.60 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H); 4.25 (dd, $J = 2.5$ Hz, $J = 5.2$ Hz, 2H); 2.62 – 2.51 (m, 8H); 2.33 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H); 1.59 (s, 26H); 1.26 (s, 40H); 0.87 (d, $J = 2.6$ Hz, 12H). **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz):** δ (ppm) = 165.5, 160.2, 157.3, 156.8, 153.9, 153.8, 153.5, 153.0, 152.6, 150.5, 146.5, 145.6, 144.2, 141.9, 141.7, 141.6, 140.5, 136.1, 135.0, 131.6, 131.3, 131.2, 131.0, 130.3, 129.9, 128.9, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 126.7, 126.5, 126.2, 124.5, 122.8, 119.2, 117.9, 117.5, 117.0, 103.2, 80.9, 78.5, 74.6, 72.7, 69.3, 63.3, 63.2, 62.4, 62.1, 35.7, 34.3, 32.0, 31.9, 31.5, 30.4, 29.6, 29.4, 28.4, 25.4, 22.8, 14.2. **HR-MS (MALDI):** m/z calculated for $\text{C}_{119}\text{H}_{129}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}_3$ 1803.915, found 1803.912 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Compound ^{tbu}AM2:

In a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **15** (190mg, 0.11mmol, 1 eq), compound **9** (0.29mL, 0.33mmol, 3 eq) and ammonium acetate (170mg, 2.2mmol, 20 eq) were dissolved in 15mL of toluene. Reaction mixture was stirred at 90°C for 72h then cooled down to 25°C, poured into water, then extracted with ethylacetate. Organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. 150mg of crude was recovered. Compound ^{tbu}AM2 was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (95/5), (v/v)) then washed with methanol. (**90mg, 0.05mmol, 46% yield**).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.33$ (s, 1H); 8.16 (s, 4H); 8.10 (s, 1H); 7.95 (d, $J=7.6$ Hz, 1H); 7.87 (d, $J=8.8$ Hz, 4H); 7.79 (d, $J=7.6$ Hz, 1H); 7.53 (s, 1H); 7.52 (d, $J=8.6$ Hz, 2H); 7.27 (d, $J=8.3$ Hz, 2H); 7.21 (d, $J=7.2$ Hz, 2H); 7.10 (m, 15H); 3.96 (s, 3H); 2.57 (m, 8H); 1.59 (m, 26H); 1.26 (m, 40 H); 0.87 (m, 12H). **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz):** $\delta = 165.5, 163.2, 157.3, 156.8, 154.6, 153.9, 153.8, 153.5, 152.6, 150.5, 146.6, 145.6, 144.3, 142.3, 141.9, 141.7, 141.6, 140.5, 136.1, 135.0, 131.7, 131.6, 131.1, 131.0, 130.2, 129.9, 129.0, 128.6, 128.1, 128.0, 126.7, 126.5, 126.2, 124.5, 124.1, 122.8, 119.2, 117.9, 117.5, 115.8, 102.5, 80.9, 63.3, 63.2, 35.7, 32.0, 31.5, 29.6, 29.4, 28.4, 22.8, 14.2$. **HR-MS (MALDI):** m/z calculated for $\text{C}_{117}\text{H}_{128}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_3$ 1780.899, found 1780.898 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Compound **16**:

In a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **3** (547mg, 0.96mmol, 1 eq), 2-bromo-3-octylthiophene (0.23mL, 1.06mmol, 1.1 eq) and potassium phosphonate (424mg, 2.59mmol, 2.7 eq) were dissolved in 13mL of THF and 7mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd(PPh₃)₄ (23mg, 13μmol, 0.02 eq) was added. Let stir at 70°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in a 1M NH₄Cl solution then extracted with ethylacetate. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **16** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (5/5), (v/v)). (574mg, 0.90mmol, 93% yield).

RMN¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.91 (d, J = 8.5 Hz, 4H) ; 7.38 (d, J = 8.3 Hz, 2H) ; 7.21 (d, J = 5.1 Hz, 1H) ; 7.14 (m, 6H) ; 6.98 (d, J = 5.2 Hz, 1H) ; 2.68 (m, 2H) ; 1.60 (m, 20H) ; 1.27 (m, 10 H) ; 0.88 (t, J = 6.4 Hz, 3H). **RMN**¹³C (CDCl₃, 100 MHz): δ = 165.4, 150.7, 145.4, 138.8, 137.1, 131.4, 131.0, 130.6, 129.7, 126.4, 125.8, 123.7, 122.9, 80.8, 32.0, 31.1, 29.6, 29.5, 29.3, 28.8, 28.3, 22.8, 14.2

Compound **17**:

In a 25mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, **16** (420mg, 0.66mmol, 1 eq) was dissolved in 4mL of freshly distilled THF. The mixture was cooled down to 0°C and protected from light with Al foil. A solution of *N*-bromosuccinimide (129mg, 0.72mmol, 1.1 eq) in 2mL of DMF was added dropwise. The reaction was then stirred for 16h while warming up to 25°C. The mixture was poured in 20mL of a 1M NH₄Cl solution then extracted with dichloromethane. The organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 630mg of crude solid was recovered. Compound **17** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (5/5), (v/v)). (464mg, 0.65mmol, 98% yield).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.90 (d, J = 8.4 Hz, 4H) ; 7.29 (d, J = 8.3 Hz, 2H) ; 7.12 (m, 6H) ; 6.92 (s, 1H) ; 2.60 (m, 2H) ; 1.59 (m, 20H) ; 1.26 (m, 10 H) ; 0.87 (t, J = 6.5 Hz, 3H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 165.3, 150.5, 145.8, 139.4, 138.7, 132.3, 130.9, 130.3, 130.0, 126.5, 125.5, 122.9, 110.2, 80.8, 31.9, 30.8, 29.3, 29.2, 28.6, 28.3, 22.7, 14.1.

Compound **18**:

In a 250mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, **17** (464mg, 0.65mmol, 1 eq), bis(pinacolato)diboron (214mg, 0.85mmol, 1.3 eq) and potassium acetate (223mg, 2.27mmol, 3.5 eq) were dissolved in 10mL of anhydrous toluene. The reaction mixture was degassed with Ar for 30min, then Pd(dppf)Cl₂/CH₂Cl₂ (24mg, 33μmol, 0.05 eq) was added. The mixture was stirred at 80 °C for 16h. The mixture was poured in 1M NH₄Cl solution then extracted with CH₂Cl₂. Organic layers were washed with water, brine, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **18** was purified by column chromatography on silica gel (PE/DCM, (20/80), (v/v)). (**405mg, 0.53 mmol, 81% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.90 (d, J = 8.7 Hz, 4H) ; 7.39 (d, J = 8.5 Hz, 2H) ; 7.14 (m, 6H) ; 7.06 (s, 1H) ; 2.66 (m, 2H) ; 1.59 (m, 18H) ; 1.26 (m, 22 H) ; 0.87 (t, J = 6.3 Hz, 3H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 165.3, 150.6, 145.5, 139.6, 135.9, 135.4, 130.9, 130.8, 130.2, 126.5, 125.6, 122.9, 83.51, 80.75, 31.9, 30.9, 29.5, 29.4, 29.3, 28.9, 28.3, 25.1, 22.7, 14.2

Compound **19**:

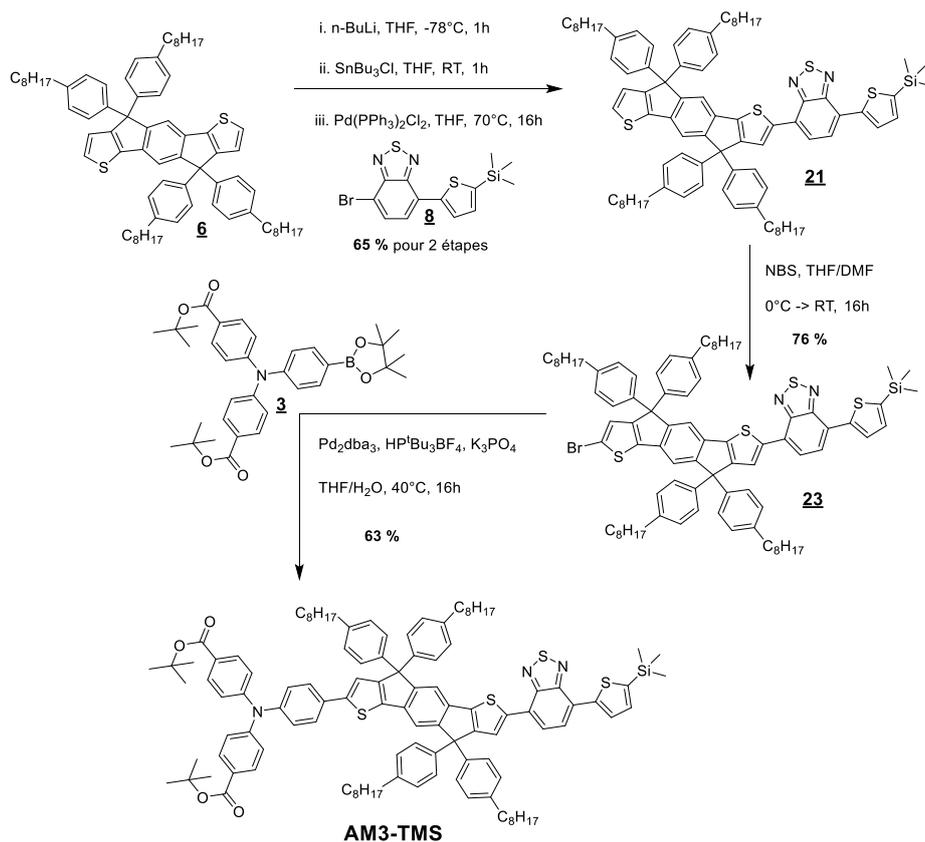
In a 100mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **18** (570mg, 0.75mmol, 1 eq), compound **7** (243mg, 0.82mmol, 1.1 eq) and potassium phosphonate (515mg, 3.28mmol, 4.4 eq) were dissolved in 30mL of THF and 15mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd(PPh₃)₄ (17mg, 15μmol, 0.02 eq) was added. Let stir at 70°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in a 1M NH₄Cl solution then extracted with ethylacetate. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **19** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (8/2), (v/v)). (**461mg, 0.53 mmol, 70% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 10.13 (s, 1H) ; 8.19 (d, J = 7.9 Hz, 2H) ; 8.10 (s, 1H) ; 8.07 (d, J = 7.9 Hz, 2H) ; 7.98 (d, J = 7.5 Hz, 1H) ; 7.93 (d, J = 8.1 Hz, 4H) ; 7.83 (d, J = 7.5 Hz, 1H) ; 7.50 (d, J = 7.9 Hz, 2H) ; 7.21 (d, J = 8.0 Hz, 2H) ; 7.16 (d, J = 8.1 Hz, 4H) ; 2.80 (t, J = 7.7 Hz, 2H) ; 1.79 – 1.73 (m, 2H) ; 1.62 (s, 20H) ; 1.29 (m, 10H) ; 0.89 (m, 3H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 191.8, 165.3, 153.7, 152.7, 150.5, 145.8, 143.2, 140.0, 139.6, 136.8, 135.8, 131.0, 130.9, 130.8, 130.6, 130.3, 130.0, 129.7, 128.9, 127.6, 126.5, 125.6, 125.0, 122.9, 80.8, 53.4, 31.9, 31.0, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.0, 28.2, 22.7, 14.1. **HR-MS (MALDI):** m/z calculated for C₅₃H₅₅N₃O₅S₂ 877.358, found 877.359 [M+H]⁺.

Compound **^tBu_pPK1**:

In a 100mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **19** (194mg, 0.22mmol, 1 eq), compound **12** (60mg, 0.49mmol, 2.2 eq) and ammonium acetate (343mg, 4.45mmol, 20 eq) were dissolved in 30mL of toluene. Reaction mixture was stirred at 90°C for 72h then cooled down to 25°C, poured into water, then extracted with ethylacetate. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 250mg of crude was recovered. Compound **^tBu_pPK1** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (5/5), (v/v)) (**112mg, 0.12mmol, 55% yield**).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.45 (s, 1H) ; 8.17 (m, 4H) ; 8.10 (s, 1H) ; 7.99 (d, J = 7.5 Hz, 1H) ; 7.93 (m, 4H) ; 7.85 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.50 (m, 2H) ; 7.21 (m, 2H) ; 7.16 (m, 4H) ; 6.62 (t, J = 5.3 Hz, 1H) ; 4.27 (dd, J = 5.3, 2.6 Hz, 2H) ; 2.79 (m, 2H) ; 2.36 (t, J = 2.6 Hz, 1H) ; 1.77 (m, 2H) ; 1.61 (m, 20H) ; 1.30 (m, 10H) ; 0.90 (m, 3H). **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz):** δ = 165.4, 160.1, 153.7, 152.9, 152.7, 150.5, 145.8, 141.8, 140.0, 139.6, 136.8, 131.1, 130.9, 130.3, 129.8, 128.8, 127.6, 126.5, 125.6, 125.0, 122.9, 80.8, 78.4, 72.6, 31.9, 31.0, 30.3, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 29.0, 28.3, 22.7, 14.1. **HR-MS (MALDI):** m/z calculated for $\text{C}_{59}\text{H}_{59}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}_2$ 981.395, found 981.394 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Compound **21**:

In a 100mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **6** (1.0g, 0.98mmol, 1 eq) was dissolved in 20 mL of freshly distilled THF then cooled down to -78°C . A commercial solution of 2.5M $n\text{-BuLi}$ in hexane (0.41mL, 1.03mmol, 1.05 eq) was added dropwise. Let stir for an hour at -78°C then tributyltin chloride (0.29 mL, 1.08mmol, 1.1 eq) was added dropwise. Let stir at -78°C for 10min then one hour at 25°C . The mixture was poured in a water then extracted with ethyl acetate. Organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. 1.35g of crude was recovered. This crude was dissolved in a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask along with compound **8** (400mg, 1.08mmol, 1.1 eq) in 20mL of THF. Then $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (14mg, 20 μmol , 0.02 eq) was added. Let stir at 70°C for 16h then cooled down to 25°C , poured in water then extracted with ethyl acetate. Organic

layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **21** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (9/1), (v/v)). (**836mg, 0.64mmol, 65% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.15 (d, J = 3.5 Hz, 1H) ; 8.05 (s, 1H) ; 7.83 (d, J = 1.9 Hz, 2H) ; 7.55 (s, 1H) ; 7.49 (s, 1H) ; 7.34 (d, J = 3.5 Hz, 1H) ; 7.30 – 7.26 (m, 5H) ; 7.20 (d, J = 8.2 Hz, 4H) ; 7.10 (m, 8H) ; 7.04 (d, J = 4.9 Hz, 1H) ; 2.61 – 2.55 (m, 8H) ; 1.63 – 1.58 (m, 8H) ; 1.30 (d, J = 14.5 Hz, 40H) ; 0.89 (d, J = 3.4 Hz, 12H) ; 0.40 (s, 9H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 156.7, 156.3, 153.8, 153.7, 152.8, 152.5, 144.7, 143.5, 142.4, 142.2, 142.0, 141.9, 141.6, 141.6, 141.4, 135.9, 135.1, 128.7, 128.5, 128.5, 128.1, 128.0, 127.8, 126.7, 126.1, 125.6, 124.8, 123.4, 123.3, 118.0, 117.6, 68.1, 35.7, 32.0, 31.5, 29.6, 29.4, 22.8, 14.5, 0.1

Compound **23**:

In a 50mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, **23** (400mg, 0.31mmol, 1 eq) was dissolved in 15mL of freshly distilled THF. The mixture was cooled down to 0°C and protected from light with Al foil. A solution of *N*-bromosuccinimide (62mg, 0.35mmol, 1.1 eq) in 10mL of DMF was added dropwise. The reaction was then stirred for 16h while warming up to 25°C. The mixture was poured in 20mL of a 1M NH₄Cl solution then extracted with dichloromethane. The organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 444mg of crude solid was recovered. Compound **23** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (95/5), (v/v)). (**375mg, 0.27mmol, 88% yield**).

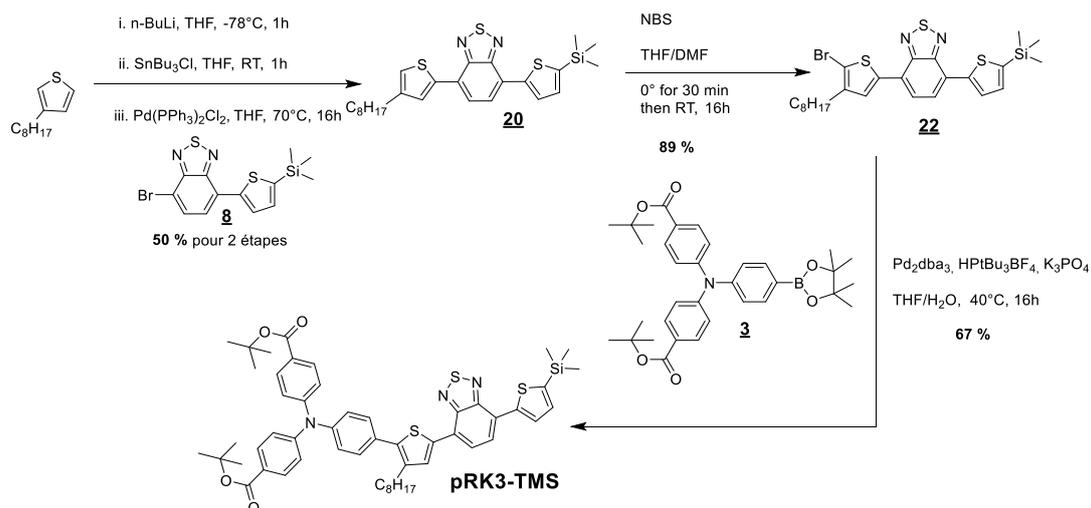
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.16 (d, J = 3.5 Hz, 1H) ; 8.04 (s, 1H) ; 7.86 (s, 2H) ; 7.52 (s, 1H) ; 7.40 (s, 1H) ; 7.35 (d, J = 3.6 Hz, 1H) ; 7.26 (d, J = 8.3 Hz, 4H) ; 7.13 (m, 12H) ; 7.04 (s, 1H) ; 2.59 (t, J = 7.7 Hz, 8H) ; 1.61 (m, 8H) ; 1.28 (m, 40H) ; 0.89 (m, 12H) ; 0.41 (s, 9H). **RMN ¹³C (THF-d₈, 100 MHz):** δ = 157.8, 156.0, 154.8, 153.5, 153.2, 153.0, 145.3, 143.6, 143.0, 142.7, 142.4, 142.3, 142.3, 142.1, 142.0, 136.2, 135.9, 135.6, 129.3, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 127.3, 127.1, 126.4, 126.2, 125.3, 124.2, 118.4, 118.2, 114.1, 64.0, 36.2, 32.6, 32.4, 30.2, 30.2, 30.0, 23.3, 14.2, -0.2

Compound ^tBu**AM3-TMS**:

In a 25mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, compound **23** (250mg, 0.18mmol, 1 eq), compound **3** (155mg, 0.27mmol, 1.5 eq) and potassium phosphonate (103mg, 0.49mmol, 2.7 eq) were dissolved in 12mL of THF and 3mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd₂dba₃ (3.3mg, 3.6μmol, 0.02 eq) and HP^tBu₃BF₄ (4.2mg, 14.4μmol, 0.08 eq) were added. Let stir at 40°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in a 1M NH₄Cl solution (15mL) then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 1.15g of crude was recovered. Compound ^tBu**AM3-TMS** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (8/2) then (5/5), (v/v)). (**198mg, 0.11mmol, 63% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.17 (d, J = 3.5 Hz, 1H) ; 8.07 (s, 1H) ; 7.91 (d, J = 8.8 Hz, 4H) ; 7.87 (s, 2H) ; 7.58 – 7.53 (m, 3H) ; 7.49 (s, 1H) ; 7.36 (d, J = 3.5 Hz, 1H) ; 7.31 (m, 4H) ; 7.24 (s, 4H) ; 7.15 – 7.09 (m, 15H) ; 2.60 (t, J = 7.1 Hz, 8H) ; 1.62 (m, 26H) ; 1.30 (m, 40H) ; 0.89 (m, 12H) ; 0.42 (s, 9H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 165.4, 157.1, 156.7, 153.8, 153.4, 152.6, 152.3, 150.5, 146.3, 145.5, 144.6, 143.3, 142.2, 142.0, 141.9, 141.6, 140.5, 135.8, 135.2, 135.0, 131.6, 130.9, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 126.6, 126.5, 126.2, 126.0, 125.5, 124.7, 123.3, 122.7, 119.1, 117.7, 117.4, 80.8, 35.7, 31.9, 31.4, 29.5, 29.3, 28.3, 22.7, 14.2, 0.0. **HR-MS (ESI+):** *m/z* calculated for C₁₁₃H₁₃₁N₃O₄S₄Si 1749.879, found 1749.873 [M+H]⁺.

Partie expérimentale



Compound **20**:

In a 50mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, commercial 3-octylthiophene (470 μL , 2.2mmol, 1 eq) was dissolved in 20mL of freshly distilled THF then cooled down to -78°C . A commercial solution of 2.5M *n*-butyllithium in hexane (930 μL , 2.3mmol, 1.05 eq) was added dropwise. The mixture was stirred for 1h at -78°C , then tributyltin chloride (600 μL , 2.2mmol, 1 eq) was added. Mixture was stirred 1h at 25°C , then poured in 10 mL of 1M NH_4Cl solution and extracted with ethyl acetate. Organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. The crude and the compound **8** (370mg, 1.9mmol, 0.9 eq) were dissolved in 20mL of freshly distilled THF. After degassing with Ar for 20min, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (14mg, 20 μmol , 0.04 eq) was added. The reaction mixture was stirred for 16h at 70°C then poured in 10 mL of 1M NH_4Cl solution and extracted with dichloromethane. Organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. Compound **20** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (95/5), (v/v)). (**464mg, 0.96mmol, 50% yield**).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.12$ (d, $J = 3.5$ Hz, 1H) ; 7.97 (s, 1H) ; 7.78 (m, 2H) ; 7.34 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H) ; 7.03 (s, 1H) ; 2.69 (m, 2H) ; 1.73 (m, 2H) ; 1.32 (m, 10H) ; 0.92 (m, 3H) ; 0.42 (s, 9H). **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz):** $\delta = 152.6, 152.5, 144.5, 144.3, 142.1, 139.0, 134.9, 129.1, 128.6, 126.1, 125.9, 125.7, 125.4, 121.6, 32.0, 30.7, 30.5, 29.5, 29.4, 29.3, 22.7, 14.2, 0.01$. **E.A.** : calculated: C: 61.94, H: 6.65, N: 5.78, S: 19.84, found: C: 61.98, H: 6.54, N: 5.79, S: 19.81.

Compound **22**:

In a 100mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, **20** (390mg, 0.80mmol, 1 eq) was dissolved in 30mL of freshly distilled THF. The mixture was cooled down to 0°C and protected from light with Al foil. A solution of *N*-bromosuccinimide (150mg, 0.84mmol, 1.05 eq) in 20mL of DMF was added dropwise. The reaction was then stirred for 16h while warming up to 25°C . The mixture was poured in 20mL of a 1M NH_4Cl solution then extracted with dichloromethane. The organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. Compound **22** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (95/5), (v/v)). (**400mg, 0.71mmol, 89% yield**).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.10$ (d, $J = 3.5$ Hz, 1H) ; 7.76 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H) ; 7.71 (s, 1H) ; 7.65 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H) ; 7.32 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H) ; 2.67 – 2.56 (m, 2H) ; 1.72 – 1.62 (m, 2H) ; 1.33 (m, 10H) ; 0.97 – 0.86 (m, 3H) ; 0.45 – 0.38 (m, 9H). **RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz):** $\delta = 152.4, 152.1, 144.3, 143.0, 142.4,$

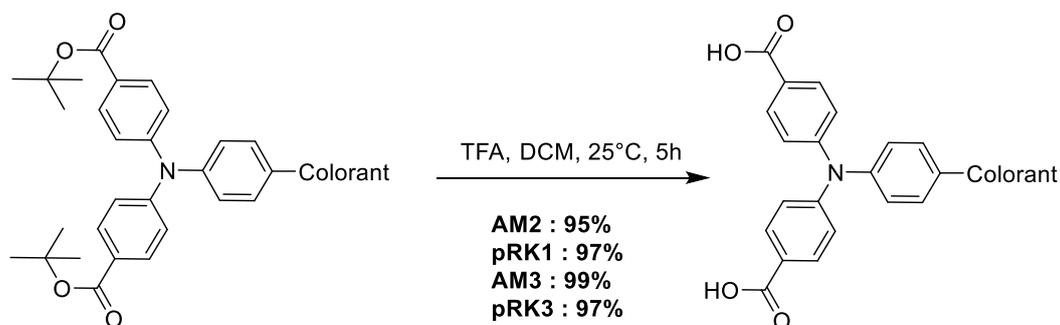
138.6, 135.0, 128.8, 127.9, 126.0, 125.7, 125.0, 124.8, 111.5, 32.0, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 22.7, 14.2, 0.01. **E.A.** : calculated: C: 53.27, H: 5.54, N: 4.97, S: 17.06, found: C: 53.75, H: 5.39, N: 5.12, S: 18.58.

Compound ^tBu-pRK3-TMS:

In a 50mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, compound **22** (370mg, 0.66mmol, 1 eq), compound **3** (413mg, 0.72mmol, 1.1 eq) and potassium phosphonate (407mg, 1.9mmol, 2.7 eq) were dissolved in 16mL of THF and 4mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd₂dba₃ (13mg, 14μmol, 0.02 eq) and HP^tBu₃BF₄ (16mg, 57μmol, 0.08 eq) were added. Let stir at 40°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in a 1M NH₄Cl solution (15mL) then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound ^tBu-pRK3-TMS was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (5/5), (v/v)). (**410mg, 0.44mmol, 67% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.15 (d, J = 3.5 Hz, 1H) ; 8.02 (s, 1H) ; 7.91 (d, J = 8.9 Hz, 4H) ; 7.89 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.85 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.46 (d, J = 8.7 Hz, 2H) ; 7.34 (d, J = 3.6 Hz, 1H) ; 7.17 (d, J = 8.7 Hz, 2H) ; 7.14 (d, J = 8.9 Hz, 4H) ; 2.81 – 2.71 (m, 2H) ; 1.73 (s, 2H) ; 1.60 (m, 18H) ; 1.28 (s, 10H) ; 0.87 (s, 3H) ; 0.39 (s, 9H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 165.3, 152.5, 152.4, 150.5, 145.6, 144.5, 142.1, 139.8, 138.8, 137.1, 135.0, 131.0, 130.9, 130.4, 130.3, 128.6, 126.5, 125.8, 125.7, 125.6, 125.0, 122.9, 80.8, 32.0, 31.1, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 28.3, 22.7, 14.2, 0.04. **HR-MS (ESI+):** m/z calculated for C₅₃H₆₁N₃O₄S₃Si 927.359, found 927.359 [M+H]⁺.

Chapitre 3 :



Compound **AM2**:

In a 10mL round bottom flask, compound ^tBu-AM2 (20 mg, 11 μmol, 1 eq) was dissolved in 1mL of DCM. Trifluoroacetic acid (42 μL, 550 μmol, 50 eq) was added dropwise. Reaction mixture was stirred at 25 °C for 4 to 5 hours. The reaction mixture was poured into water, then extracted with DCM. Organic layers were washed with water, brine, dried over Na₂SO₄ then concentrated. A purple solid was recovered as pure product (**18.2 mg, 10.5 μmol, 95% yield**).

RMN ¹H (THF-d₈, 400 MHz): δ = 8.37 (s, 1H) ; 8.31 (d, J = 7.9 Hz, 2H) ; 8.27 (s, 1H) ; 8.23 (d, J = 8.2 Hz, 2H) ; 8.10 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.98 (d, J = 7.7 Hz, 1H) ; 7.88 (d, J = 8.2 Hz, 4H) ; 7.86 (d, J = 8.1 Hz, 1H) ; 7.68 (s, 2H) ; 7.63 (m, 3H) ; 7.45 (s, 1H) ; 7.26 (m, 8H) ; 7.10 (m, 15H) ; 3.89 (s, 3H) ; 2.56 (t, J = 7.2 Hz,

8H) ; 1.58 (m, 8H) ; 1.31 (m, 40H) ; 0.92 (m, 12H). **HR-MS (ESI+):** m/z calculated for $C_{109}H_{112}N_4O_6S_3$ 1668.77, found 1668.78 [M+H]⁺.

Compound **pRK1**:

In a 10mL round bottom flask, compound ^tBu**pRK1** (9.8 mg, 10 μ mol, 1 eq) was dissolved in 1mL of DCM. Trifluoroacetic acid (50 μ L, 600 μ mol, 60 eq) was added dropwise. Reaction mixture was stirred at 25 °C for 4 to 5 hours. The reaction mixture was poured into water, then extracted with DCM. Organic layers were washed with water, brine, dried over Na₂SO₄ then concentrated. A purple solid was recovered as pure product (**8.4 mg, 9.7 μ mol, 97% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.46 (s, 1H) ; 8.17 (d, J = 8.4 Hz, 4H) ; 8.11 (s, 1H) ; 8.04 (d, J = 8.6 Hz, 1H) ; 8.00 – 7.96 (m, 2H) ; 7.94 (d, J = 8.6 Hz, 2H) ; 7.85 (d, J = 7.5 Hz, 1H) ; 7.59 – 7.47 (m, 2H) ; 7.27 – 7.14 (m, 6H) ; 6.62 (s, 1H) ; 4.29 (dd, J = 4.9, 2.3 Hz, 2H) ; 2.80 (d, J = 5.9 Hz, 2H) ; 2.37 (s, 1H) ; 1.77 (d, J = 6.7 Hz, 2H) ; 1.36 – 1.25 (m, 10H) ; 0.95 – 0.83 (m, 3H).

Compound **AM3**:

In a 10mL round bottom flask, compound ^tBu**AM3** (18 mg, 10.3 μ mol, 1 eq) was dissolved in 1mL of DCM. Trifluoroacetic acid (50 μ L, 600 μ mol, 60 eq) was added dropwise. Reaction mixture was stirred at 25 °C for 4 to 5 hours. The reaction mixture was poured into water, then extracted with DCM. Organic layers were washed with water, brine, dried over Na₂SO₄ then concentrated. A purple solid was recovered as pure product (**16 mg, 10.2 μ mol, 99% yield**).

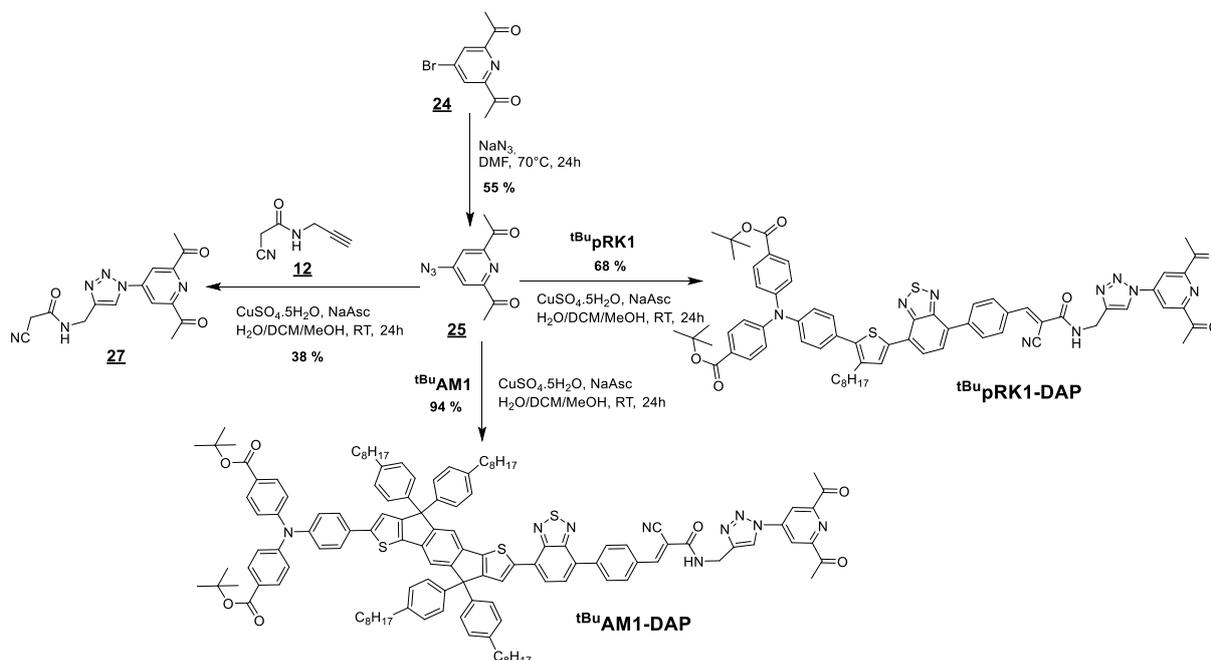
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.13 (d, J = 3.2 Hz, 1H) ; 8.05 (d, J = 9.8 Hz, 4H) ; 7.84 (s, 2H) ; 7.61 (d, J = 8.4 Hz, 2H) ; 7.56 (s, 1H) ; 7.50 (s, 1H) ; 7.46 (d, J = 4.9 Hz, 1H) ; 7.35 – 7.10 (m, 23H) ; 2.61 (t, J = 6.8 Hz, 8H) ; 1.63 (s, 8H) ; 1.30 (s, 40H) ; 1.00 – 0.76 (m, 12H).

Compound **pRK3**:

In a 10mL round bottom flask, compound ^tBu**pRK3** (10 mg, 10.8 μ mol, 1 eq) was dissolved in 1mL of DCM. Trifluoroacetic acid (50 μ L, 650 μ mol, 60 eq) was added dropwise. Reaction mixture was stirred at 25 °C for 4 to 5 hours. The reaction mixture was poured into water, then extracted with DCM. Organic layers were washed with water, brine, dried over Na₂SO₄ then concentrated. A purple solid was recovered as pure product (**8 mg, 10.5 μ mol, 97% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.13 (d, J = 3.5 Hz, 1H) ; 8.02 (d, J = 9.0 Hz, 3H) ; 7.99 (d, J = 8.9 Hz, 1H) ; 7.94 (d, J = 8.7 Hz, 1H) ; 7.88 (s, 2H) ; 7.52 (d, J = 8.5 Hz, 1H) ; 7.49 (d, J = 8.3 Hz, 1H) ; 7.46 (d, J = 4.9 Hz, 1H) ; 7.24 – 7.14 (m, 7H) ; 2.76 (m, 2H) ; 1.75 (m, 2H) ; 1.27 (m, 10H) ; 0.88 (m, 3H).

Chapitre 4 :

Compound **25**:

In a 25mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, commercial compound **24** (620mg, 2.56mmol, 1 eq) and sodium azide (3.25g, 50mmol, 20 eq) were dissolved in 10mL of DMF. The solution was stirred at 70°C for 16h. DMF was distilled out then crude product was dissolved in DCM, poured in water then extracted with DCM. Organic layers were washed with water, brine, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **25** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (6/4), (v/v)). (**287mg, 1.40mmol, 55% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.79 (s, 2H) ; 2.75 (s, 6H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 198.7, 154.6, 151.6, 114.6, 25.7.

Compound **tBu^{AM1}-DAP**:

In a 50mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, **tBu^{AM1}** (92mg, 51μmol, 1 eq) and compound **25** **N₃-DAP** (11mg, 56μmol, 1.1 eq) were dissolved in 3mL of DCM. 2mL of a solution of CuSO₄.5H₂O (4mg, 15μmol, 0.3 eq) and sodium ascorbate (9mg, 46μmol, 0.9 eq) in water was added. 0.8mL of methanol was added to obtain a homogeneous solution. The mixture was stirred at 25°C for 20h. The mixture was evaporated then dissolved in DCM only. 5mL of a 1M NH₄Cl solution was added then extraction with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **tBu^{AM1}-DAP** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/EA, (7/3), (v/v)). (**96mg, 48μmol, 94% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.80 (s, 1H) ; 8.66 (s, 2H) ; 8.35 (s, 1H) ; 8.28 (d, J = 8.4 Hz, 2H) ; 8.26 (d, J = 5.7 Hz, 2H) ; 8.15 (d, J = 8.6 Hz, 2H) ; 8.07 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.95 (d, J = 7.7 Hz, 1H) ; 7.85 (d, J = 8.6 Hz, 4H) ; 7.67 (s, 1H) ; 7.61 (d, J = 9.7 Hz, 2H) ; 7.60 (s, 1H) ; 7.42 (s, 1H) ; 7.27 (m, 8H) ; 7.09 (m, 14H) ; 4.73 (d, J = 5.7 Hz, 2H) ; 2.76 (s, 6H) ; 2.56 (m, 8H) ; 1.58 (m, 26H) ; 1.30 (m, 40H) ; 0.86 (m, 12H). **E.A. :** calculated C: 76.50, H: 6.87, N: 6.27, S: 4.79, found C: 75.28, H: 6.77, N: 6.22, S: 4.42.

Compound **^tBu**PRK1-DAP:

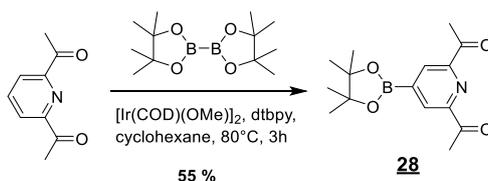
In a 25mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, **^tBu**PRK1 (114mg, 116μmol, 1 eq) and compound **25 N₃-DAP** (28mg, 137μmol, 1.2 eq) were dissolved in 6mL of DCM. 3mL of a solution of CuSO₄·5H₂O (20mg, 41μmol, 0.3 eq) and sodium ascorbate (25mg, 123μmol, 1.05 eq) in water was added. 7mL of methanol was added to obtain a homogeneous solution. The mixture was stirred at 25°C for 36h. The mixture was evaporated then dissolved in DCM only. 5mL of a 1M NH₄Cl solution was added then extraction with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **^tBu**PRK1-DAP was purified by column chromatography on silica gel (Hex/EA, (7/3), (v/v)). (**93mg, 78μmol, 67% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.65 (s, 2H), 8.45 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.17 (q, J = 8.7 Hz, 4H), 8.10 (s, 1H), 7.98 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.96 – 7.90 (m, 4H), 7.85 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.20 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.18 – 7.14 (m, 4H), 4.85 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 2.87 (s, 6H), 2.81 – 2.74 (m, 2H), 1.83 – 1.71 (m, 2H), 1.62 (s, 20H), 1.39 – 1.24 (m, 10H), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 198.0, 165.3, 160.9, 155.0, 152.8, 150.5, 145.8, 140.0, 139.6, 136.8, 131.3, 131.1, 130.9, 130.7, 130.3, 129.8, 128.8, 126.6, 125.6, 125.0, 122.9, 120.6, 116.8, 114.3, 80.8, 35.9, 31.9, 31.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.0, 28.2, 25.6, 22.7, 14.1.

Compound **27**:

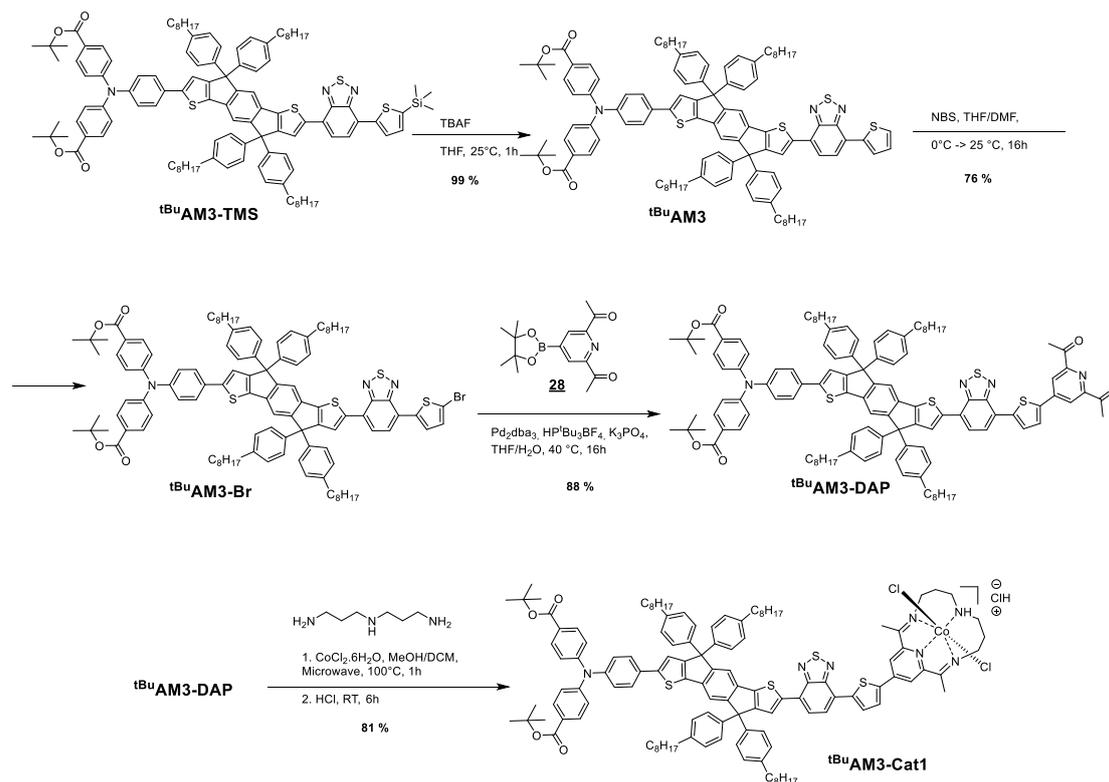
In a 25mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, compound **12** (31mg, 254μmol, 1.05 eq) and **25** (50mg, 245μmol, 1 eq) were dissolved in 10mL of DCM. 10mL of a solution of CuSO₄·5H₂O (20mg, 80μmol, 0.3 eq) and sodium ascorbate (45mg, 227μmol, 0.9 eq) in water was added. 10mL of methanol was added to obtain a homogeneous solution. The mixture was stirred at 25°C for 24h. The mixture was evaporated then dissolved in DCM only. 5mL of a 1M NH₄Cl solution was added then extraction with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **27** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/EA, (5/5), (v/v)). (**30mg, 92μmol, 38% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.60 (s, 2H) ; 8.25 (s, 1H) ; 6.83 (s, 1H) ; 4.68 (d, J = 5.9 Hz, 1H) ; 3.43 (s, 2H) ; 2.85 (s, 6H).

Compound **28**:

In a 50mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, [Ir(COD)OMe]₂ (30mg, 0.045mmol, 0.015 eq) and dtppy (24mg, 0.089 mmol, 0.03 eq) were dissolved in 40 mL of cyclohexane. Bis(pinacolato)diboron (390mg, 1.53mmol, 0.5 eq) was added and the mixture stirred for 15 min prior addition of commercial diacetylpyridine (500mg, 3.06mmol, 1 eq). The mixture was stirred at 80 °C for 3h. Cyclohexane was evaporated *in vacuo*. Compound **28** was purified by recrystallization in methanol at -10°C. The crystalline solid was collected on a frit filter and washed with cold methanol. (**487mg, 1.68 mmol, 55% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.50 (s, 2H) ; 2.74 (s, 6H) ; 1.33 (s, 12H).



Compound **tBuAM3**:

In a 10mL Ar-purged Schlenk flask, compound **tBuAM3-TMS** (200mg, 114 μ mol, 1 eq) was dissolved in 2mL of THF. A 1M TBAF solution in THF (0.25mL, 250 μ mol, 2.2eq) was added. The reaction mixture was stirred for 3h at 25°C then poured in a 1M NH₄Cl solution (5mL) then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **tBuAM3** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (8/2), (v/v)). **(190mg, 113 μ mol, 99% yield)**.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.10$ (dd, $J = 3.7, 0.9$ Hz, 1H) ; 8.03 (s, 1H) ; 7.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H) ; 7.83 (s, 2H) ; 7.52 (d, $J = 8.3$ Hz, 3H) ; 7.45 (s, 1H) ; 7.43 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H) ; 7.26 (m, 5H) ; 7.21 (m, 5H) ; 7.09 (m, 14H) ; 2.57 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H) ; 1.59 (s, 26H) ; 1.26 (s, 40H) ; 0.87 (s, 12H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** $\delta = 165.4, 157.1, 156.7, 153.8, 153.4, 152.6, 152.2, 150.5, 146.3, 145.5, 143.3, 142.0, 141.9, 141.9, 141.6, 140.5, 139.5, 135.8, 135.2, 131.6, 130.9, 128.5, 128.1, 128.0, 127.4, 126.7, 126.6, 126.4, 126.2, 122.7, 119.1, 117.4, 80.8, 35.7, 31.9, 31.5, 29.5, 29.3, 28.3, 22.3, 14.1$

Compound **tBuAM3-Br**:

In a 10mL Ar-purged Schlenk flask, **tBuAM3** (100mg, 60 μ mol, 1 eq) was dissolved in 3mL of freshly distilled THF. The mixture was cooled down to 0°C and protected from light with Al foil. A solution of *N*-bromosuccinimide (12mg, 6 μ mol, 1.1 eq) in 2mL of DMF was added dropwise. The reaction was then stirred for 16h while warming up to 25°C. The mixture was poured in 5mL of a 1M NH₄Cl solution then extracted with dichloromethane. The organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **tBuAM3-Br** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (7/3), (v/v)). **(80mg, 45 μ mol, 76% yield)**.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.26$ (s, 1H) ; 7.98 (s, 1H) ; 7.96 (m, 1H) ; 7.91 (m, 1H) ; 7.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H) ; 7.70 (s, 1H) ; 7.66 (d, $J = 9.4$ Hz, 2H) ; 7.65 (s, 1H) ; 7.48 (s, 1H) ; 7.30 (m, 8H) ; 7.19 (m, 1H) ;

7.13 (m, 16H) ; 2.57 (m, 8H) ; 1.60 (m, 26H) ; 1.34 (m, 40H) ; 0.91 (m, 12H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 162.5, 155.6, 155.0, 152.9, 152.1, 151.7, 150.6, 150.3, 150.2, 150.1, 148.6, 144.6, 144.5, 143.8, 140.2, 140.1, 140.0, 139.3, 139.1, 138.1, 133.9, 133.8, 133.2, 133.1, 129.7, 128.8, 126.8, 126.3, 126.1, 125.7, 125.5, 125.0, 124.9, 124.7, 124.4, 124.1, 123.6, 123.1, 122.6, 122.5, 122.3, 121.8, 121.1, 120.8, 117.6, 115.8, 115.4, 112.2, 78.0, 61.4, 33.6, 30.0, 29.7, 27.6, 27.4, 25.5, 20.7, 11.6. **E.A. :** calculated: C: 75.14, H: 6.99, N: 2.39, S: 7.29, found: C: 74.19, H: 6.89, N: 2.42, S: 7.65.

Compound ^tBuAM3-DAP:

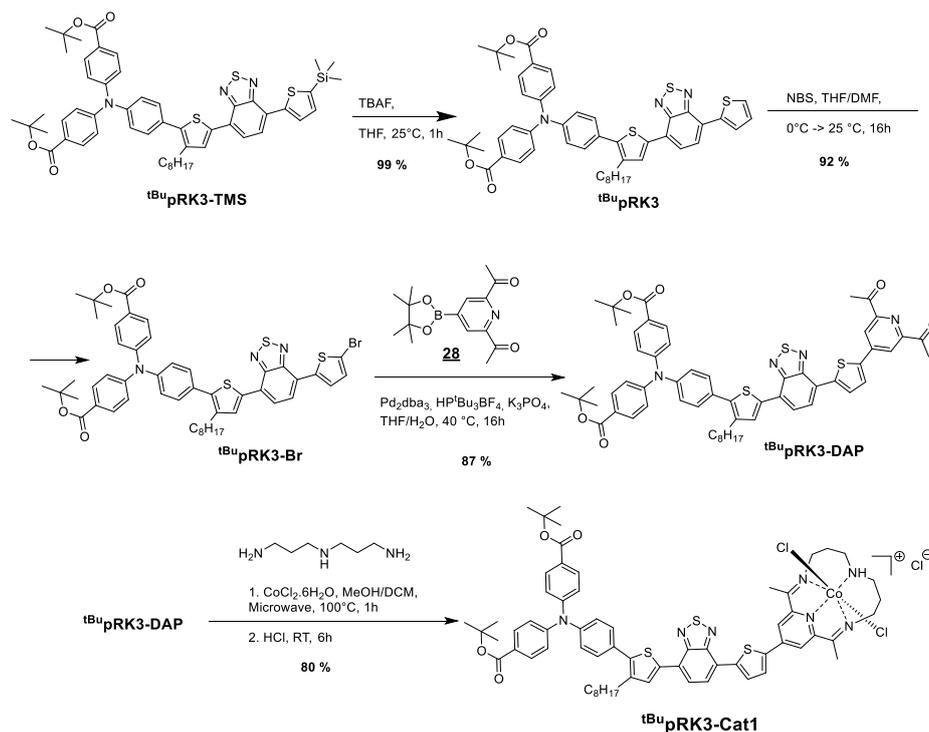
In a 10mL Ar-purged Schlenk flask, compound ^tBuAM3-Br (80mg, 45 μ mol, 1 eq), compound **28** (15mg, 51 μ mol, 1.1 eq) and potassium phosphonate (28mg, 132 μ mol, 2.9 eq) were dissolved in 2mL of THF and 0.5mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd₂dba₃ (1mg, 1 μ mol, 0.02 eq) and HP^tBu₃BF₄ (1.3mg, 4 μ mol, 0.08 eq) were added. Let stir at 40°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in a 1M NH₄Cl solution (5mL) then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound ^tBuAM3-DAP was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (5/5), (v/v)). (**73mg, 40 μ mol, 88% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.47 (s, 2H) ; 8.27 (s, 1H) ; 8.26 (d, J = 5.2 Hz, 1H) ; 8.12 (d, J = 7.7 Hz, 1H) ; 8.04 (d, J = 7.7 Hz, 1H) ; 7.97 (d, J = 4.0 Hz, 1H) ; 7.89 (d, J = 8.5 Hz, 4H) ; 7.68 (s, 1H) ; 7.64 (d, J = 8.4 Hz, 2H) ; 7.62 (s, 1H) ; 7.43 (s, 1H) ; 7.30 (m, 8H) ; 7.13 (m, 14H) ; 2.78 (s, 6H) ; 2.60 (t, J = 7.4 Hz, 8H) ; 1.64 (m, 8H) ; 1.60 (s, 18H) ; 1.35 (m, 40H) ; 0.91 (m, 12H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 195.7, 162.5, 155.7, 155.1, 152.2, 152.0, 151.7, 150.4, 150.2, 148.6, 144.6, 143.8, 141.9, 141.6, 140.3, 140.2, 140.14, 140.12, 140.0, 139.9, 139.6, 139.5, 139.4, 139.3, 138.8, 138.1, 136.6, 134.0, 133.1, 129.7, 128.8, 128.7, 128.3, 127.1, 126.4, 126.3, 126.2, 126.1, 126.0, 125.9, 125.4, 125.0, 124.7, 124.5, 124.1, 123.1, 122.4, 122.3, 122.0, 121.2, 120.8, 117.6, 117.2, 115.8, 115.4, 78.0, 61.4, 33.6, 30.0, 29.8, 27.6, 27.4, 25.5, 20.7, 11.6. **HR-MS (ESI+):** m/z calculated for C₁₁₅H₁₃₀N₄O₆S₄ 1838.887, found 1838.893 [M+H]⁺.

Compound ^tBuAM3-Cat1:

In a 10mL microwave tube, compound ^tBuPRK3-DAP (50mg, 27.2 μ mol, 1 eq) was dissolved in 2mL of a 1:1 solution of DCM and MeOH. A solution of CoCl₂.6H₂O (16mg, 68 μ mol, 2 eq) in 2 mL of MeOH was added followed by bis(aminopropyl)amine (9.6 μ L, 68 μ mol, 2 eq). The reaction mixture was sealed, and irradiated under microwave conditions at 100°C for 1h. Then few drops (2 μ L) of concentrated HCl was added in the reaction mixture which was then air-bubbled for 3h. Solvents were removed in vacuo, then crude was dissolved in DCM, washed with water to remove excess of cobalt salt and bis(aminopropyl)amine, dried over Na₂SO₄ then concentrated. ^tBuAM3-Cat1 was isolated without further purification (**46mg, 22 μ mol, 81% yield**).

HR-MS (ESI+): m/z calculated for C₁₂₅H₁₄₃N₇O₄S₄CoCl₂ 2062.879, found 2062.880 [M-Cl]⁺.



Compound $\text{tBu}_p\text{RK3}$:

In a 20mL Ar-purged Schlenk flask, compound $\text{tBu}_p\text{RK3-TMS}$ (50mg, 54 μmol , 1 eq) was dissolved in 2mL of THF. A 1M TBAF solution in THF (0.12mL, 118 μmol , 2.2eq) was added. The reaction mixture was stirred for 3h at 25°C then poured in a 1M NH_4Cl solution (5mL) then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. Compound $\text{tBu}_p\text{RK3}$ was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (5/5), (v/v)). (45.8mg, 53 μmol , 99% yield).

RMN^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.12 (dd, J = 3.7, 1.1 Hz, 1H) ; 8.03 (s, 1H) ; 7.90 (d, J = 8.9 Hz, 4H) ; 7.89 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.86 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.46 (d, J = 8.3 Hz, 1H) ; 7.46 (dd, J = 5.2, 1.2 Hz, 2H) ; 7.22 (dd, J = 5.1, 3.7 Hz, 1H) ; 7.17 (d, J = 8.6 Hz, 2H) ; 7.14 (d, J = 8.8 Hz, 4H) ; 2.80 – 2.71 (m, 2H) ; 1.77 – 1.69 (m, 2H) ; 1.61 (m, 18H) ; 1.28 (s, 10H) ; 0.91 – 0.83 (m, 3H). **RMN^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz):** δ = 165.3, 152.6, 152.5, 150.5, 145.6, 139.8, 139.4, 138.8, 137.1, 130.9, 130.8, 130.4, 130.3, 128.0, 127.4, 126.7, 126.5, 125.7, 125.6, 125.1, 122.9, 80.8, 68.0, 31.9, 31.0, 29.6, 29.4, 29.3, 29.0, 28.3, 25.6, 22.7, 14.2, 13.7. **E.A.** : calculated: C: 70.14, H: 6.24, N: 4.91, S: 11.24, found: C: 69.67, H: 6.21, N: 4.85, S: 10.51

Compound $\text{tBu}_p\text{RK3-Br}$:

In a 20mL Ar-purged Schlenk flask, $\text{tBu}_p\text{RK3}$ (46mg, 54 μmol , 1 eq) was dissolved in 3mL of freshly distilled THF. The mixture was cooled down to 0°C and protected from light with Al foil. A solution of *N*-bromosuccinimide (10mg, 57 μmol , 1.05 eq) in 2mL of DMF was added dropwise. The reaction was then stirred for 16h while warming up to 25°C. The mixture was poured in 5mL of a 1M NH_4Cl solution then extracted with dichloromethane. The organic layers were washed, dried over Na_2SO_4 then concentrated. Compound $\text{tBu}_p\text{RK3-Br}$ was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (5/5), (v/v)). (47mg, 50 μmol , 92% yield).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.04 (s, 1H) ; 7.95 (d, J = 8.7 Hz, 4H) ; 7.82 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.80 (d, J = 3.5 Hz, 1H) ; 7.77 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.48 (d, J = 7.0 Hz, 2H) ; 7.21 (d, J = 8.5 Hz, 2H) ; 7.17 (d, J = 8.6 Hz, 4H) ; 7.16 (d, J = 3.5 Hz, 1H) ; 2.81 – 2.75 (m, 2H) ; 1.81 – 1.71 (m, 2H) ; 1.63 (s, 18H) ; 1.35 – 1.29 (m, 10H) ; 0.91 (m, 3H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 165.3, 152.4, 152.3, 150.5, 145.7, 140.8, 139.9, 139.1, 136.9, 130.9, 130.8, 130.7, 130.6, 130.3, 127.0, 126.6, 126.2, 125.6, 125.1, 124.9, 124.7, 122.9, 114.4, 80.8, 31.9, 31.6, 31.0, 29.6, 29.4, 29.3, 29.0, 28.3, 22.7, 14.1. **E.A. :** calculated: C: 64.22, H: 5.61, N: 4.49, S: 10.29, found: C: 64.87, H: 5.64, N: 4.61, S: 10.77.

Compound **^tBuPRK3-DAP:**

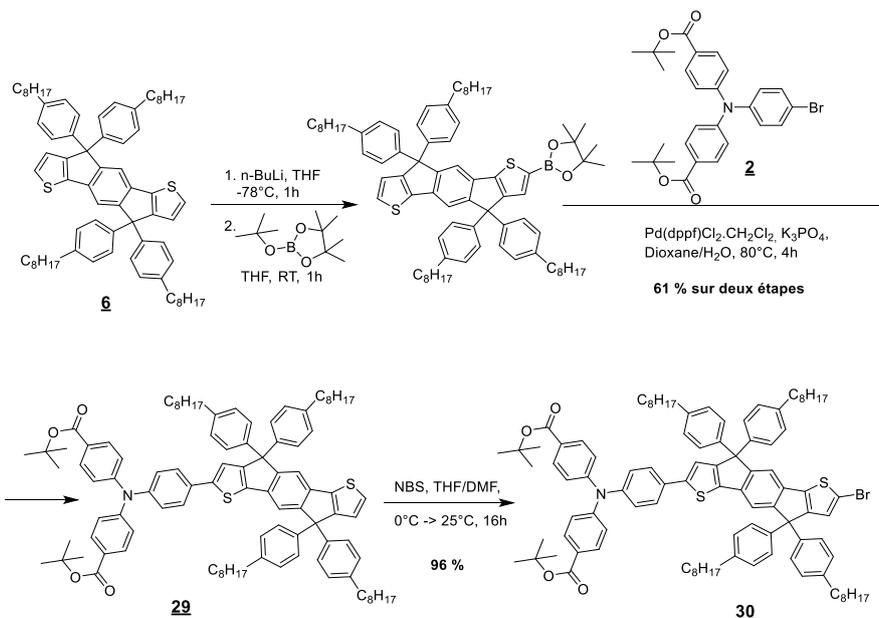
In a 10mL Ar-purged Schlenk flask, compound **^tBuPRK3-Br** (47mg, 50μmol, 1 eq), compound **28** (17mg, 59μmol, 1.2 eq) and potassium phosphonate (33mg, 157μmol, 2.9 eq) were dissolved in 2mL of THF and 0.5mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd₂dba₃ (1mg, 1μmol, 0.02 eq) and HP^tBu₃BF₄ (1.3mg, 4μmol, 0.08 eq) were added. Let stir at 40°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in a 1M NH₄Cl solution (3mL) then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **^tBuPRK3-DAP** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (3/7), (v/v)). (**45mg, 44μmol, 88% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.40 (s, 2H) ; 8.09 (d, J = 4.0 Hz, 1H) ; 8.04 (s, 1H) ; 7.91 (d, J = 8.7 Hz, 4H) ; 7.90 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.85 (d, J = 7.7 Hz, 1H) ; 7.71 (d, J = 4.0 Hz, 1H) ; 7.46 (d, J = 8.6 Hz, 2H) ; 7.17 (d, J = 8.6 Hz, 2H) ; 7.14 (d, J = 8.8 Hz, 4H) ; 2.80 (s, 6H) ; 2.78 – 2.72 (m, 2H) ; 1.77 – 1.68 (m, 2H) ; 1.60 (s, 18H) ; 1.33 – 1.26 (m, 10H) ; 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 199.5, 165.4, 153.5, 152.4, 152.4, 150.5, 145.7, 143.4, 142.3, 140.4, 140.0, 136.8, 130.9, 130.8, 130.7, 130.3, 128.3, 127.4, 126.8, 126.5, 126.1, 125.6, 124.8, 124.5, 122.9, 122.2, 120.0, 80.8, 31.9, 31.0, 29.6, 29.4, 29.3, 29.0, 28.3, 25.7, 22.7, 14.1. **HR-MS (ESI+):** m/z calculated for C₅₉H₆₀N₄O₆S₃ 1016.367, found 1016.368 [M+H]⁺.

Compound **^tBuPRK3-Cat1:**

In a 10mL microwave tube, compound **^tBuPRK3-DAP** (30mg, 29.5μmol, 1 eq) was dissolved in 2mL of a 1:1 solution of DCM and MeOH. A solution of CoCl₂.6H₂O (14mg, 59 μmol, 2 eq) in 2 mL of MeOH was added followed by bis(aminopropyl)amine (8.3μL, 59μmol, 2 eq). The reaction mixture was sealed, and irradiated under microwave conditions at 100°C for 1h. Then few drops (2μL) of concentrated HCl was added in the reaction mixture which was then air-bubbled for 3h. Solvents were removed in vacuo, then crude was dissolved in DCM, washed with water to remove excess of cobalt salt and bis(aminopropyl)amine, dried over Na₂SO₄ then concentrated. **^tBuPRK3-Cat1** was isolated without further purification (**31mg, 25μmol, 85% yield**).

HR-MS (ESI+): m/z calculated for C₆₅H₇₃N₇O₄S₃CoCl₂ 1240.359, found 1240.359 [M-Cl]⁺.



Compound **29**:

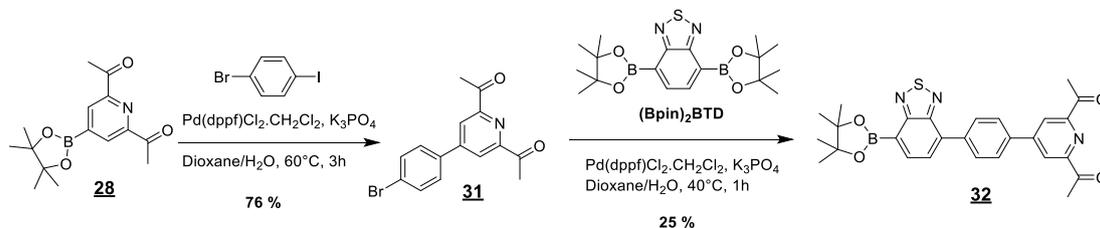
In a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **6** (1g, 0.98mmol, 1 eq) was dissolved in 15 mL of freshly distilled THF then cooled down to -78 °C. A commercial solution of 2.5M *n*-BuLi in hexane (0.42mL, 1.05mmol, 1.05 eq) was added dropwise. Let stir for an hour at -78°C then isopropoxyBpin (0.22mL, 1.09mmol, 1.1 eq) was added dropwise. Let stir at -78°C for 10min then one hour at 25°C. The mixture was poured in a 1M NH₄Cl solution then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 1.1g of crude was recovered. This crude was dissolved in a 50mL Ar-purged three-neck round-bottom flask along with compound **2** (565mg, 1.08mmol, 1.1 eq) and potassium phosphonate (416mg, 2.0mmol, 2 eq) in 9mL of dioxane and 3mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (36mg, 50μmol, 0.05 eq) was added. Let stir at 80°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in 1M NH₄Cl solution then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. 1.15g of crude was recovered. Compound **29** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (9/1) then (5/5), (v/v)). (**879mg, 0.60mmol, 61% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.93 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H) ; 7.56 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H) ; 7.49 (s, 2H) ; 7.29 – 7.19 (m, 9H) ; 7.17 – 7.07 (m, 15H) ; 7.05 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H) ; 2.61 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H) ; 1.64 (s, 26H) ; 1.33 (m, 40H) ; 0.92 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H).

Compound **30**:

In a 50mL Ar-purged two-neck round-bottom flask, compound **29** (879mg, 0.60mmol, 1 eq) was dissolved in 14mL of freshly distilled THF. The mixture was cooled down to 0°C and protected from light with Al foil. A solution of *N*-bromosuccinimide (118mg, 0.66mmol, 1.1 eq) in 7mL of DMF was added dropwise. The reaction was then stirred for 16h while warming up to 25°C. The mixture was poured in 10mL of a 1M NH₄Cl solution then extracted with dichloromethane. The organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **30** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (8/2), (v/v)). (**890mg, 0.58mmol, 96% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.86 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H) ; 7.50 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H) ; 7.39 (s, 1H) ; 7.34 (s, 1H) ; 7.15 (m, 9H) ; 7.10 – 7.04 (m, 14H) ; 6.99 (s, 1H) ; 2.60 – 2.51 (m, 8H) ; 1.56 (m, 26H) ; 1.25 (m, 40H) ; 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 165.4, 157.0, 150.5, 141.8, 141.7, 141.6, 141.4, 131.6, 130.9, 128.5, 128.4, 127.9, 127.8, 126.6, 126.4, 126.1, 122.7, 119.1, 119.0, 117.3, 80.8, 35.6, 31.9, 31.4, 31.3, 29.5, 29.3, 28.3, 22.7, 14.1. **E.A. :** calculated: C: 77.89, H: 7.71, N: 0.91, S: 4.16, found: C: 77.10, H: 7.58, N: 0.94, S: 3.91.



Compound **31**:

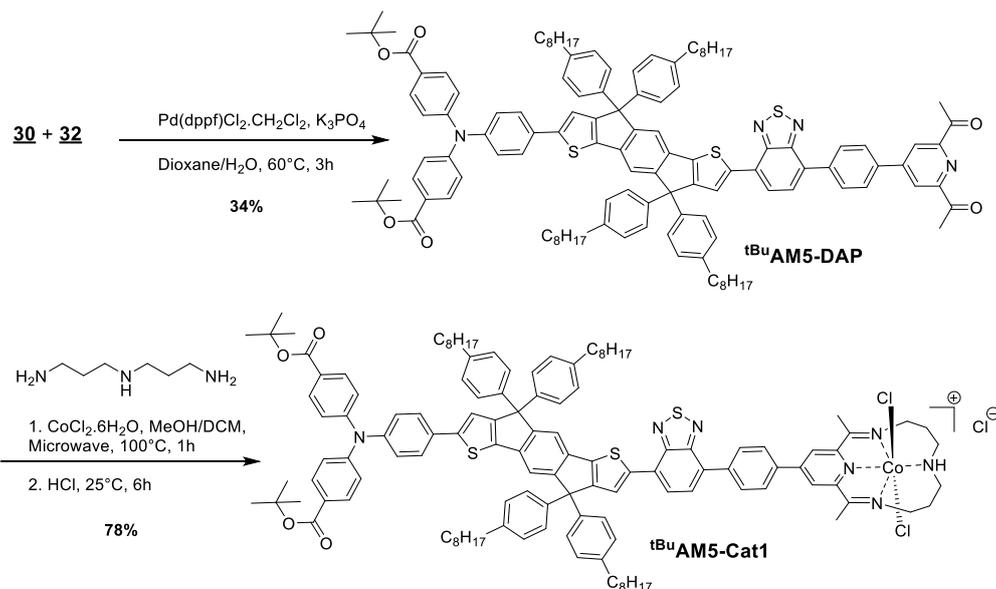
In a 25mL Ar-purged two-neck round-bottom flask compound **28** (217mg, 0.75mmol, 1 eq), commercial 1-bromo-4-iodobenzene (311mg, 1.1mmol, 1.4 eq) and potassium phosphonate (425mg, 2.0mmol, 2.4 eq) were dissolved in 9mL of dioxane and 3mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (37mg, 50μmol, 0.05 eq) was added. Let stir at 60°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in 1M NH₄Cl solution then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **30** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (8/2) then (5/5), (v/v)). (**181mg, 0.57mmol, 76% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.35 (s, 2H) ; 7.58 (q, *J* = 8.8 Hz, 4H) ; 2.79 (s, 6H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 199.4, 153.6, 149.3, 135.6, 132.6, 128.7, 124.6, 122.0, 25.8

Compound **32**:

In a 10mL Ar-purged two-neck round-bottom flask compound **31** (50mg, 0.16mmol, 1 eq), commercial (Bpin)₂BTD (61mg, 0.16mmol, 1 eq) and potassium phosphonate (67mg, 3.1mmol, 2 eq) were dissolved in 3mL of dioxane and 1mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (6mg, 8μmol, 0.05 eq) was added. Let stir at 40°C for 1h then cooled down to 25°C, poured in 1M NH₄Cl solution then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **32** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (5/5) then (0/10), (v/v)). (**20mg, 0.04mmol, 25% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.55 (s, 2H) ; 8.30 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H) ; 8.14 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H) ; 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H) ; 7.79 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H) ; 2.88 (s, 6H) ; 1.49 (s, 12H).



Compound **tBuAM5-DAP**:

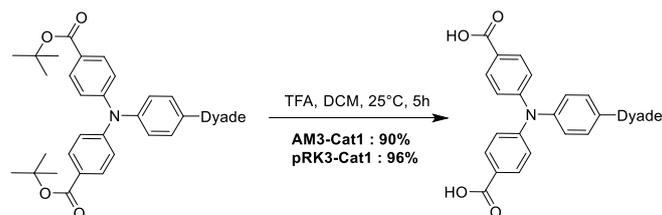
In a 10mL Ar-purged two-neck round-bottom flask compound **30** (100mg, 65 μ mol, 1.1 eq), **32** (30mg, 60 μ mol, 1 eq) and potassium phosphonate (25mg, 0.12mmol, 2 eq) were dissolved in 2mL of dioxane and 0.5mL of water. The solution was degassed with Ar for 20min. Then, Pd(dppf)Cl₂·CH₂Cl₂ (2mg, 3 μ mol, 0.05 eq) was added. Let stir at 80°C for 16h then cooled down to 25°C, poured in 1M NH₄Cl solution then extracted with DCM. Organic layers were washed, dried over Na₂SO₄ then concentrated. Compound **tBuAM5-DAP** was purified by column chromatography on silica gel (Hex/DCM, (7/3) then (5/5), (v/v)). (**40mg, 22 μ mol, 34% yield**).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.54 (s, 2H) ; 8.13 (d, J = 8.6 Hz, 2H) ; 8.09 (s, 1H) ; 7.95 (d, J = 7.5 Hz, 1H) ; 7.92 (d, J = 8.6 Hz, 2H) ; 7.87 (d, J = 8.9 Hz, 4H) ; 7.78 (d, J = 7.6 Hz, 1H) ; 7.53 (s, 1H) ; 7.52 (d, J = 8.9 Hz, 2H) ; 7.45 (s, 1H) ; 7.28 (d, J = 6.7 Hz, 4H) ; 7.22 (d, J = 6.7, 5H) ; 7.10 (m, 15H) ; 2.84 (s, 6H) ; 2.56 (t, J = 7.6 Hz, 8H) ; 1.58 (s, 26H) ; 1.27 (m, 40H) ; 0.93 – 0.79 (m, 12H). **RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz):** δ = 199.8, 192.1, 165.5, 150.6, 142.0, 141.9, 141.7, 131.0, 130.2, 128.6, 128.1, 128.0, 127.5, 126.7, 126.5, 126.3, 122.8, 122.3, 80.9, 61.4, 35.7, 32.0, 31.5, 29.8, 29.6, 29.4, 28.4, 25.9, 22.8, 14.3. **HR-MS (ESI):** m/z calculated for C₁₂₁H₁₃₂N₄O₆S₃ 1832.930, found 1832.930 [M+H]⁺.

Compound **tBuAM5-Cat1**:

In a 10mL microwave tube, compound **tBuAM5-DAP** (15mg, 8.2 μ mol, 1 eq) was dissolved in 2mL of a 1:1 solution of DCM and MeOH. A solution of CoCl₂·6H₂O (2.5mg, 10.7 μ mol, 1.3 eq) in 2 mL of MeOH was added followed by bis(aminopropyl)amine (1.5 μ L, 10.7 μ mol, 1.3 eq). The reaction mixture was sealed, and irradiated under microwave conditions at 100°C for 1h. Then few drops of concentrated HCl was added in the reaction mixture which was then air-bubbled for 3h. Solvents were removed in vacuo, then crude was dissolved in DCM, washed with water to remove excess of cobalt salt and bis(aminopropyl)amine, dried over Na₂SO₄ then concentrated. **tBuAM5-Cat1** was isolated without further purification (**13mg, 6.2 μ mol, 76% yield**).

MS (ESI+): m/z calculated for C₁₂₇H₁₄₅N₇O₄S₃CoCl₂ 2059.9, found 2059.5 [M-Cl]⁺.

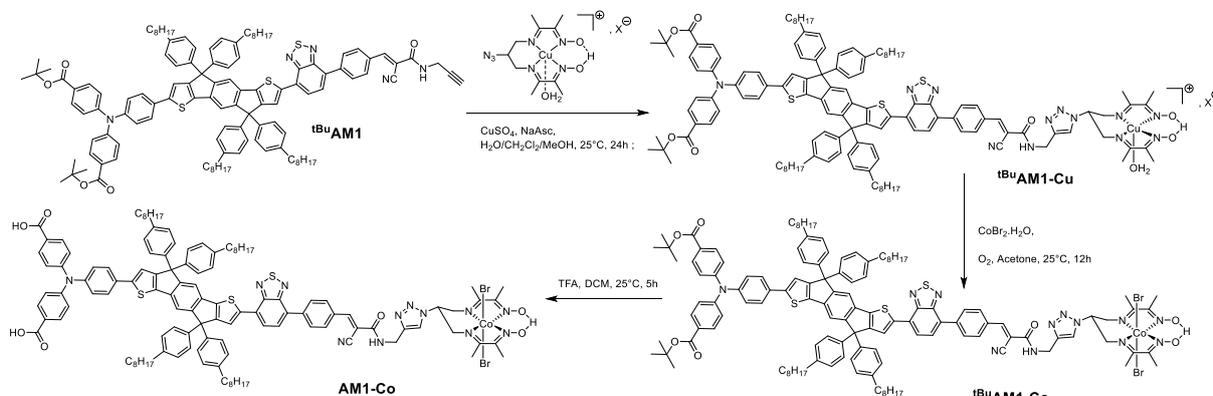


Compound **AM3-Cat1**:

In a 10mL round bottom flask, compound **^tBuAM3-Cat1** (11 mg, 5.2 μmol , 1 eq) was dissolved in 2mL of DCM. Trifluoroacetic acid (12 μL , 160 μmol , 30 eq) was added dropwise. Reaction mixture was stirred at 25 $^\circ\text{C}$ for 4 to 5 hours. The reaction mixture was poured into water, then extracted with DCM. Organic layers were washed with water, brine, dried over Na_2SO_4 then concentrated. A purple solid was recovered as pure product (**9.3 mg, 4.7 μmol , 90% yield**).

Compound **pRK3-Cat1**:

In a 10mL round bottom flask, compound **^tBu pRK3-Cat1** (12.4 mg, 10 μmol , 1 eq) was dissolved in 1mL of DCM. Trifluoroacetic acid (50 μL , 600 μmol , 60 eq) was added dropwise. Reaction mixture was stirred at 25 $^\circ\text{C}$ for 4 to 5 hours. The reaction mixture was poured into water, then extracted with DCM. Organic layers were washed with water, brine, dried over Na_2SO_4 then concentrated. A purple solid was recovered as pure product (**10.8 mg, 9.6 μmol , 96% yield**).



Compound **^tBuAM1-Cu**:

In a 10mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, compound **^tBuAM1-alkyne** (100 mg, 55 μmol , 1 eq) and **$[\text{Cu}(\text{DO})(\text{DOH})\text{N}_3\text{pn}(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)$** (28 mg, 61 μmol , 1.1 eq) were dissolved in dichloromethane (3mL). A solution of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4 mg, 15 μmol , 0.3 eq) and sodium ascorbate (10 mg, 46 μmol , 0.9 eq) in water was added. Methanol was added to obtain a homogeneous solution. Reaction mixture was stirred at 25 $^\circ\text{C}$ for a 24h. Solvent was removed *in vacuo* and crude was dissolved in dichloromethane. Organic phase was washed with 1M ammonium chloride solution, water and brine, dried over Na_2SO_4 then concentrated *in vacuo*.

HR-MS (ESI): m/z calculated for $\text{C}_{130}\text{H}_{147}\text{N}_{12}\text{O}_7\text{S}_3\text{Cu}$ 2146.997, found 2146.997 [$\text{M} - \text{ClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$] $^+$.

Compound ^tBuAM1-Co:

In a 10 mL Ar-purged three-neck round-bottom flask, Compound ^tBuAM1-Cu (100 mg, 46 μmol, 1 eq) was dissolved in 3 mL of DCM. A solution of CoBr₂·2H₂O (97 mg, 370 μmol, 8 eq) in 3 mL of acetone was added and the reaction mixture was stirred at 25 °C in open air for 2 days. The mixture was extracted with dichloromethane, washed with water, dried over Na₂SO₄ then concentrated *in vacuo*.

NMR ¹H (THF-d₈, 400 MHz): δ (ppm) = 19.36 (s, 1H) ; 8.44 – 7.37 (m, 18H) ; 7.30 – 7.06 (m, 22H) ; 5.78 (s, 1H) ; 4.65 (m, 1H) ; 4.51 (m, 4H) ; 3.55 (m, 12H) ; 2.56 (m, 8H) ; 1.56 (m, 26H) ; 1.29 (m, 40H) ; 0.87 (m, 12H). **HR-MS (MALDI):** *m/z* calculated for C₁₃₀H₁₄₇N₁₂O₇S₃CoBr₂ 2300.845, found 2300.841 [M+H]⁺. **HR-MS (ESI):** *m/z* calculated for C₁₃₀H₁₄₇N₁₂O₇S₃CoBr₂ 2300.837, found 2300.837 [M+H]⁺.

The ¹H NMR performed in THF-d₈ of the compound ^tBuAM1-Co in shows the characteristic signal of the hydrogen atom present on the bridge of the diamine-dioxime complex at 19.36 ppm. The signal from 8.44 to 7.37 ppm corresponds to one part of the aromatics protons, the other part, from 7.30 to 7.06 corresponds to the 16 protons of the phenyl of the IDT unit and the 6 protons closest to the nitrogen atom of the TPA. The signals at 4.65 and 4.51 ppm should correspond to the sp³ carbons between the triazole ring and the diimine functions.

Compound AM1-Co:

In a 5 mL Schlenk flask, compound ^tBuAM1-Co (25 mg, 11 μmol, 1 eq) was dissolved in CH₂Cl₂ (1 mL) and trifluoroacetic acid (42 μL, 55 μmol, 50 eq) was added to the solution. The mixture was stirred at 25 °C for 6 hours then evaporated to dryness. The solid was dissolved in tetrahydrofuran and washed with water. Organic layers were dried under vacuum to obtain AM1-Co as pure product (purple solid, **21 mg, 9.6 μmol, 89%**).

NMR ¹H (THF-d₈, 400 MHz): δ (ppm) = 19.45 (s, 1H) ; 8.40 (s, 1H) ; 8.34 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H) ; 8.31 (s, 1H) ; 8.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H) ; 8.16 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H) ; 8.13 (s, 1H) ; 8.01 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H) ; 7.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H) ; 7.72 (s, 1H) ; 7.68 (m, 3H) ; 7.49 (s, 1H) ; 7.35 – 7.25 (m, 8H) ; 7.21 – 7.06 (m, 15H) ; 5.91 (t, *J* = 11.5 Hz, 1H) ; 4.69 (m, 4H) ; 4.58 (m, 1H) ; (4.06 (t, *J* = 11.5, 2H) ; 3.68 – 3.55 (m, 12H) ; 2.57 (m, 8H) ; 1.62 (m, 8H) ; 1.33 (m, 40H) ; 0.91 (m, 12H). **MS (MALDI-TOF):** *m/z* calculated for C₁₂₂H₁₃₁N₁₂O₇S₃CoBr₂ 2189.720, found 2030.5 [M-2Br]⁺, *m/z* calculated for C₁₂₂H₁₃₁N₁₂O₇S₃Co 2030.8. (Note: The two bromine atoms are removed and the singly-charge molecule is observed during the measurements. This was previously observed in the literature for ruthenium complexes with the same cobalt catalyst¹⁴).

The ¹H NMR performed in THF-d₈ of the compound AM1-Co in shows the characteristic signal of the hydrogen atom present on the bridge of the diamine-dioxime complex at 19.36 ppm.⁸⁷ Besides, comparing the signals at 2.55 ppm, 1.59 ppm and 0.90 ppm with the ones of ^tBuAM1, it appears that the signal at 1.59 ppm integrates only for 8 protons instead of 26 in the ^tBuAM1 spectrum. This 18 protons difference comes from the two *tert*-butylester hydrolysis giving the proof that the carboxylic acids were obtained.

Annexes

RMN :

tBuAM1

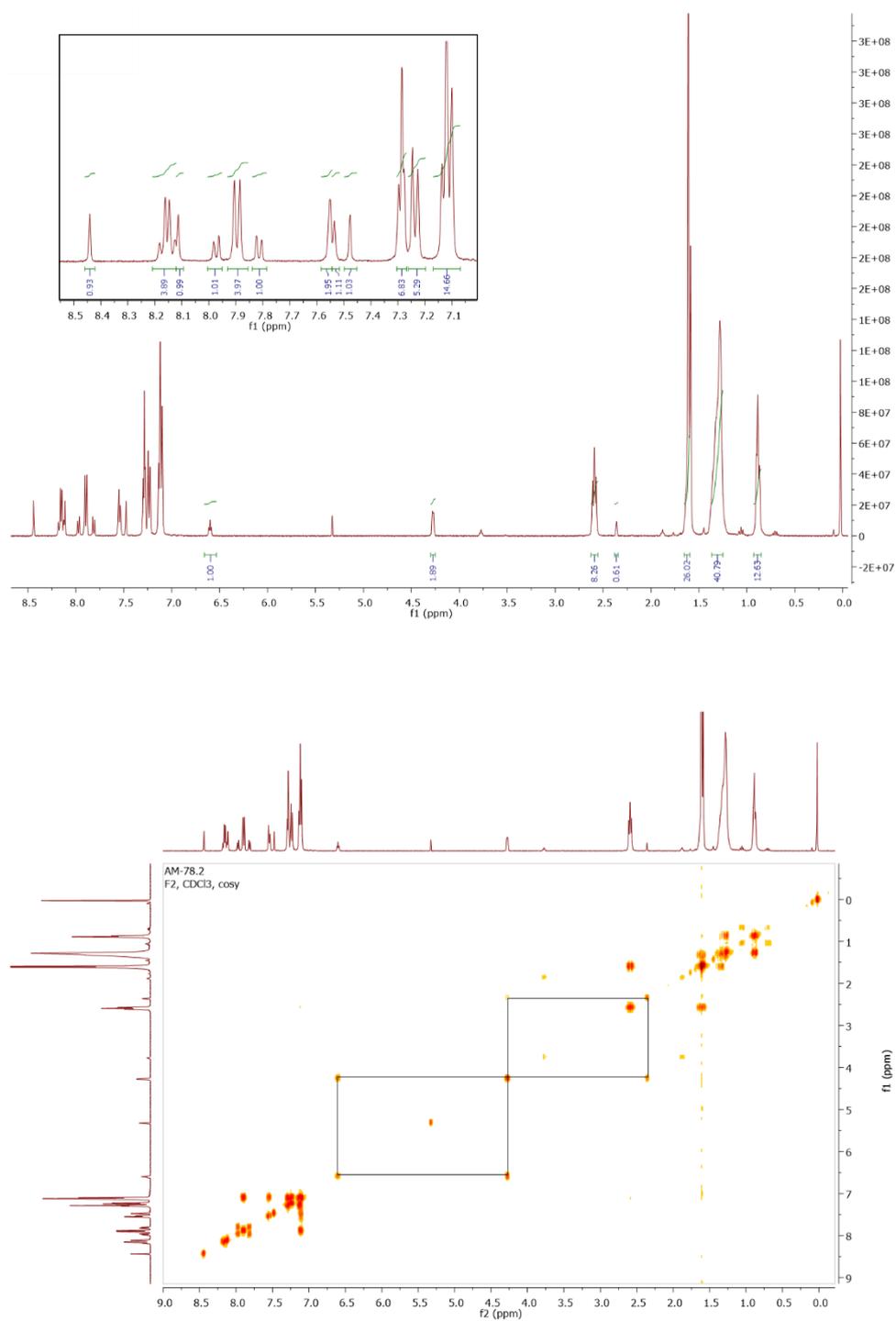


Figure A1 : RMN du proton (haut) et COSY (bas) du composé tBuAM1.

tBuAM2

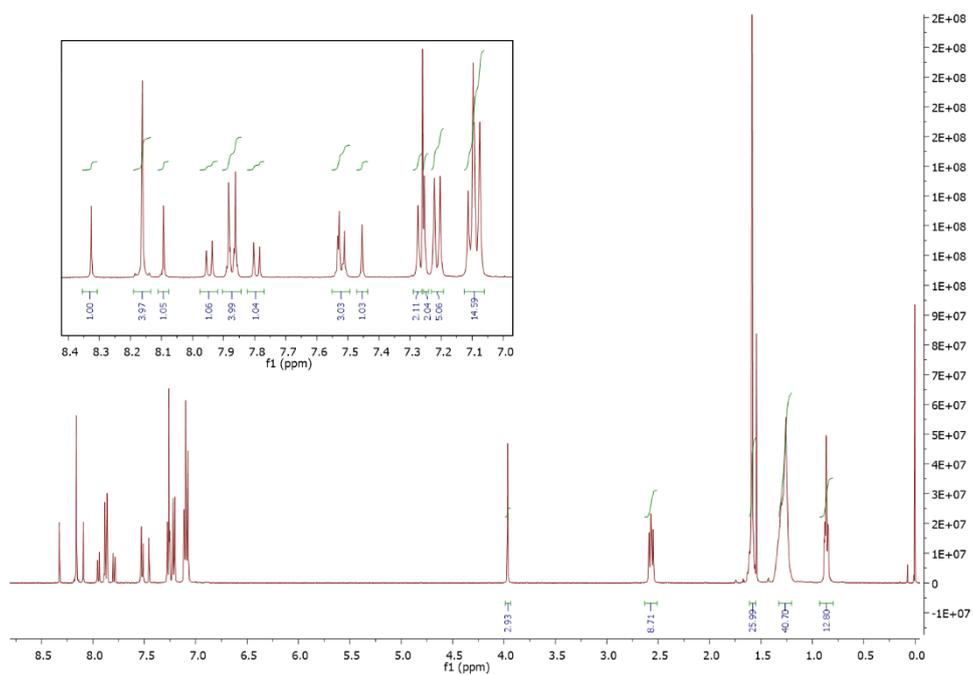


Figure A2 : RMN du proton du composé **tBuAM2**.

AM2

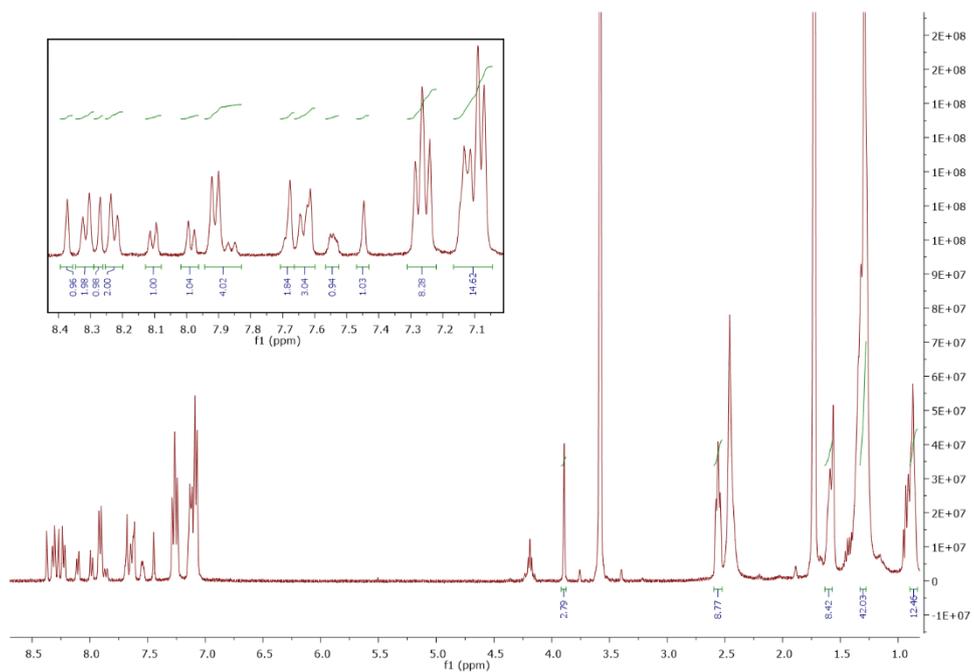
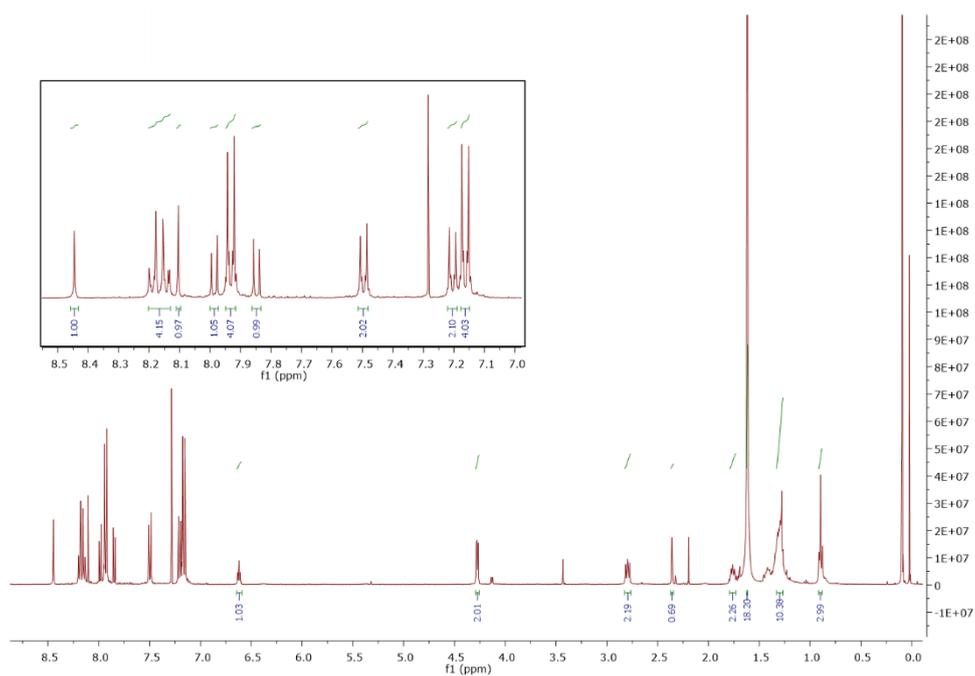


Figure A3 : RMN du proton du composé **AM2**.

tBu_pPK1Figure A4 : RMN du proton du composé tBu_pPK1.

pRK1

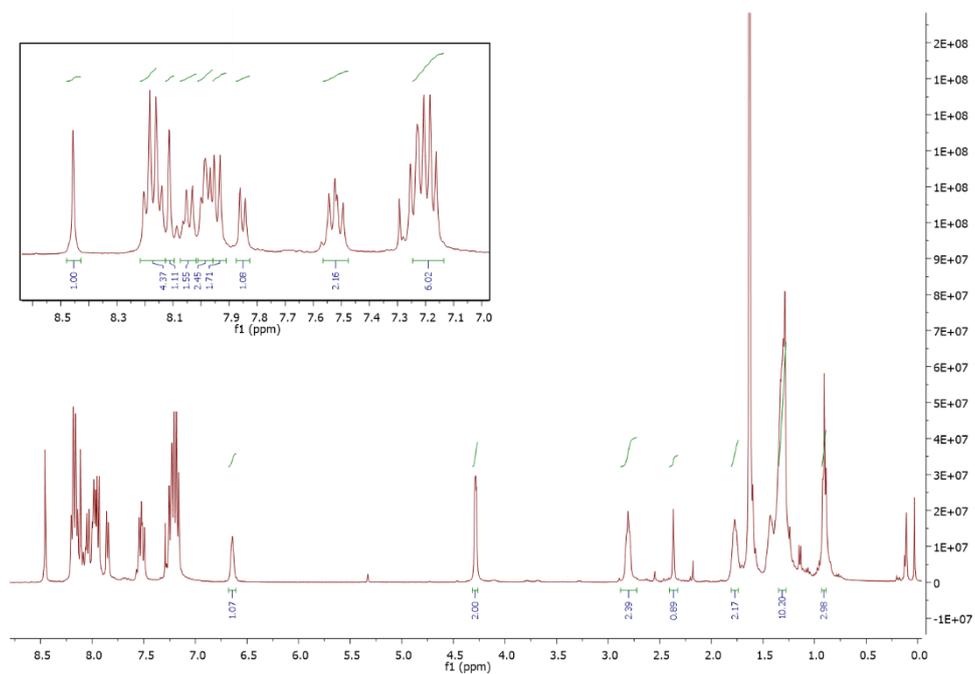


Figure A5 : RMN du proton du composé pRK1.

tBuAM3-TMS

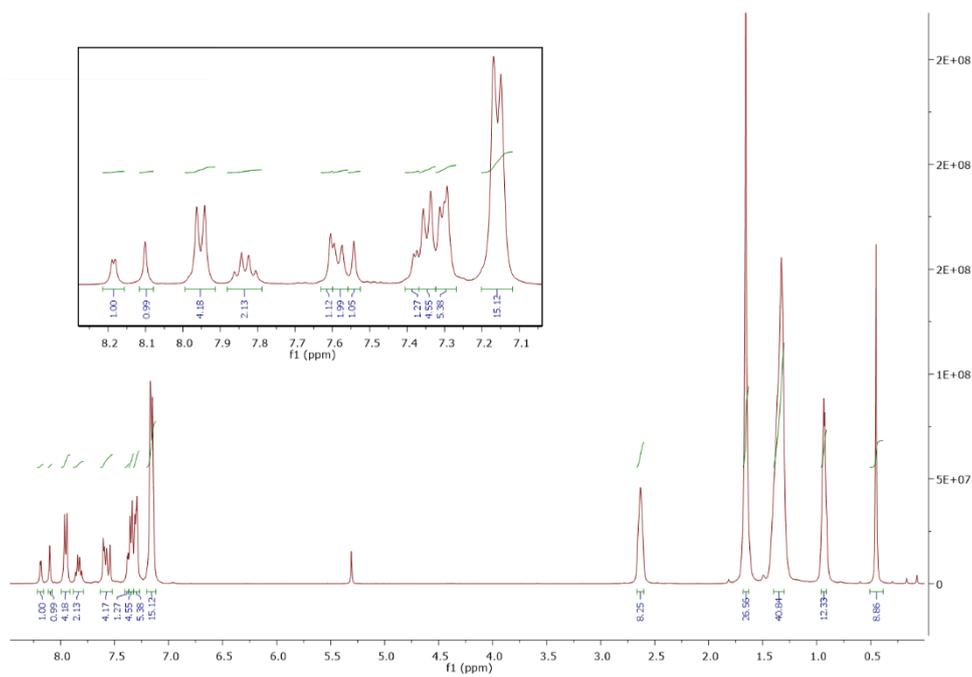


Figure A6 : RMN du proton du composé **tBuAM3-TMS**.

AM3

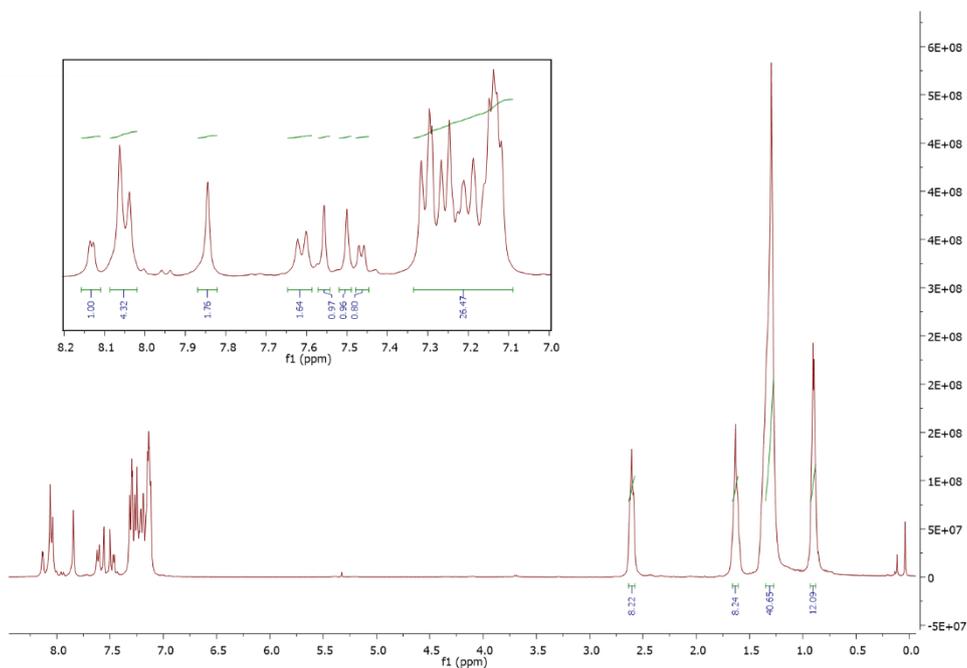
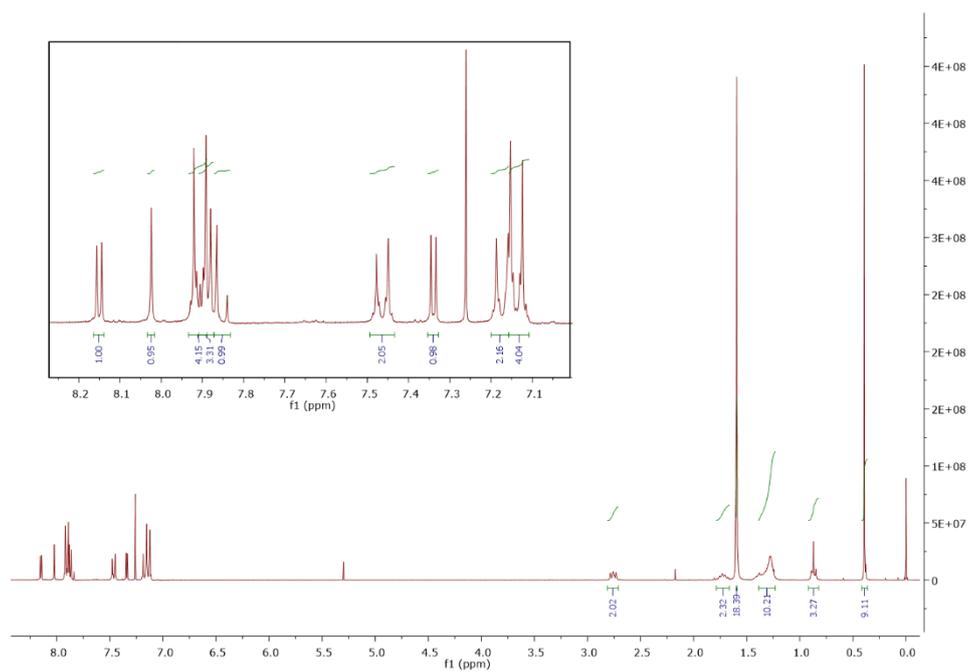
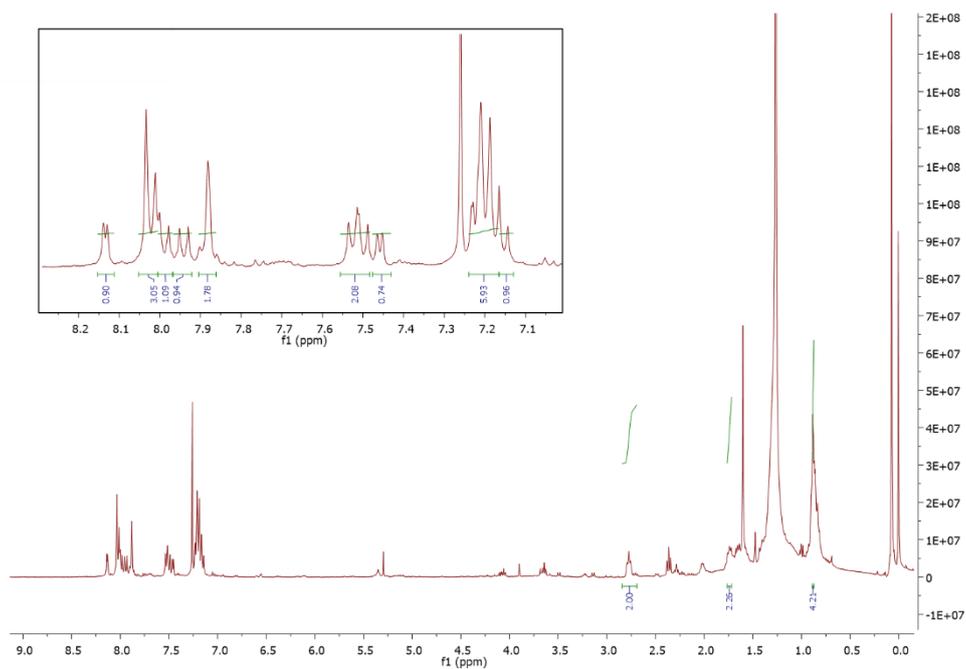


Figure A7 : RMN du proton du composé **AM3**.

tBu_pPRK3-TMSFigure A8 : RMN du proton du composé **tBu_pPRK3-TMS**.**pRK3**Figure A9 : RMN du proton du composé **pRK3**.

tBuAM1-DAP

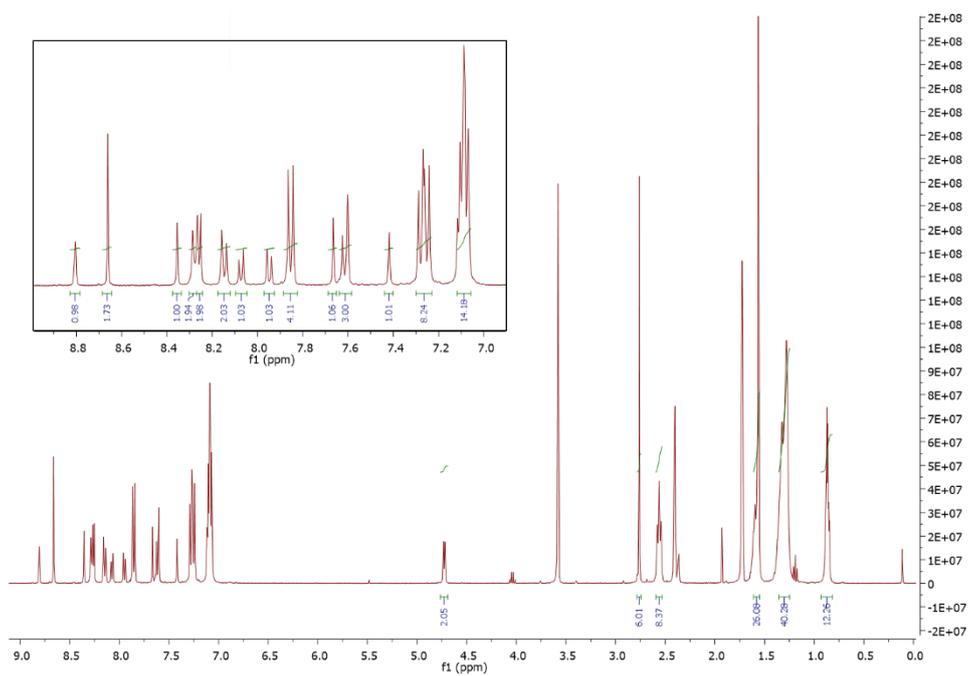


Figure A10 : RMN du proton du composé **tBuAM1-DAP**.

tBupRK1-DAP

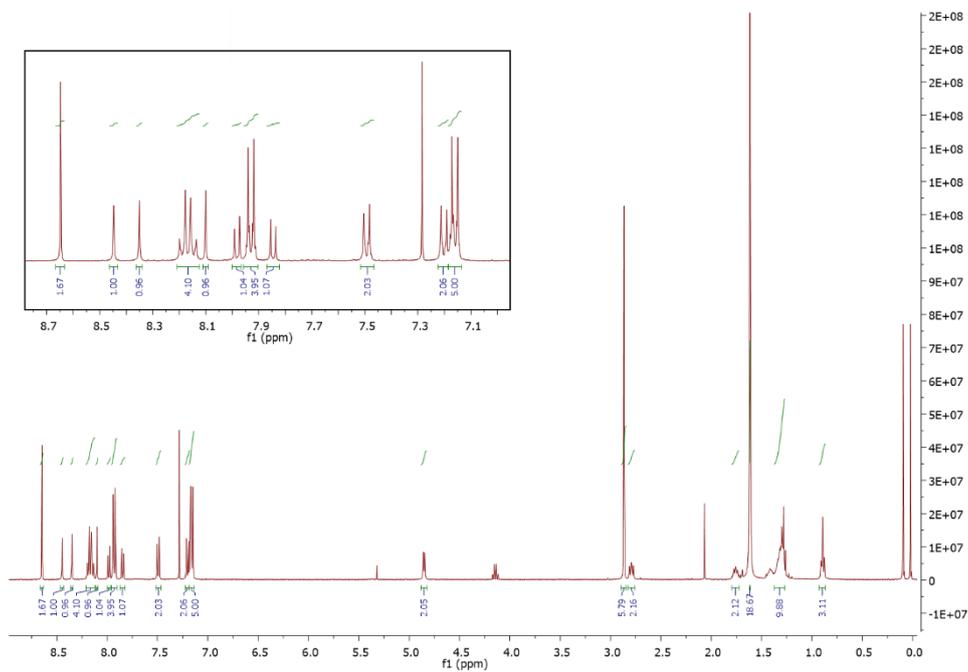
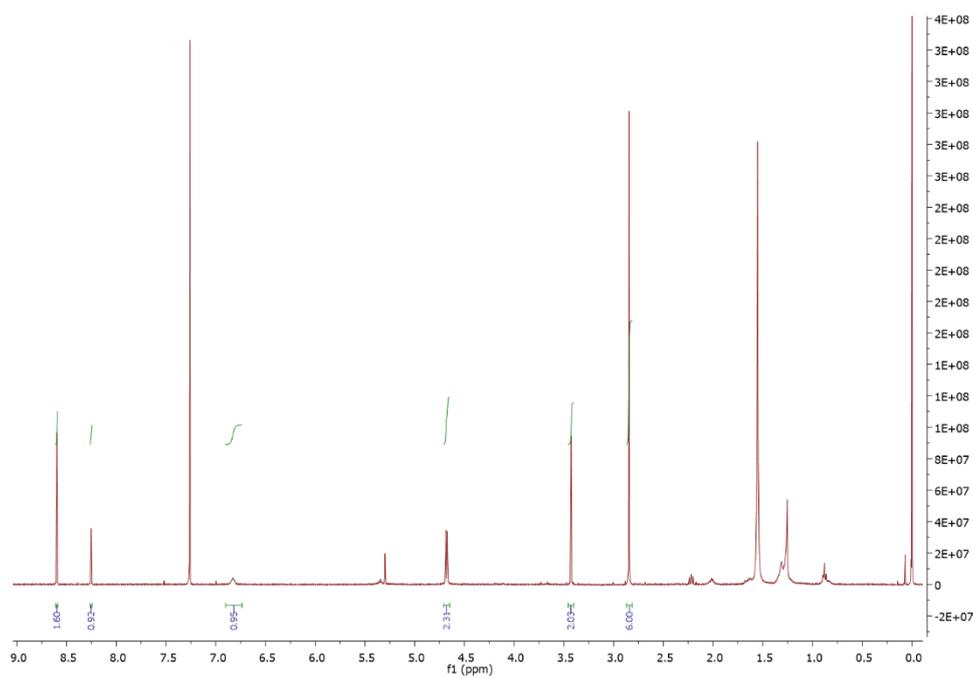
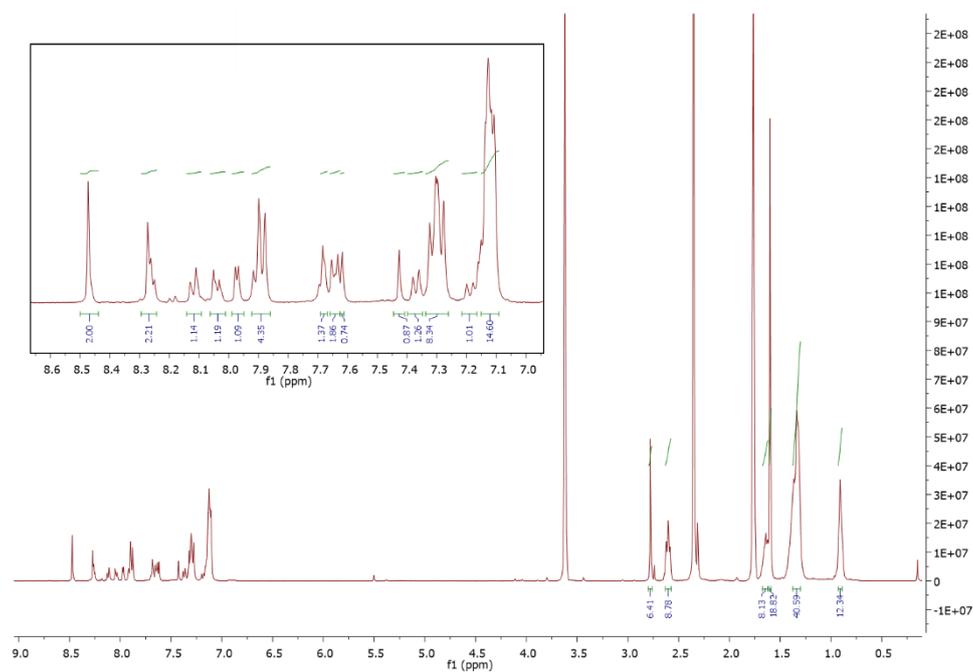


Figure A11 : RMN du proton du composé **tBupRK1-DAP**.

Composé **27**Figure A12 : RMN du proton du composé **27**.**tBu**AM3-DAPFigure A13 : RMN du proton du composé **tBu**AM3-DAP.

tBu_pPK3-DAP

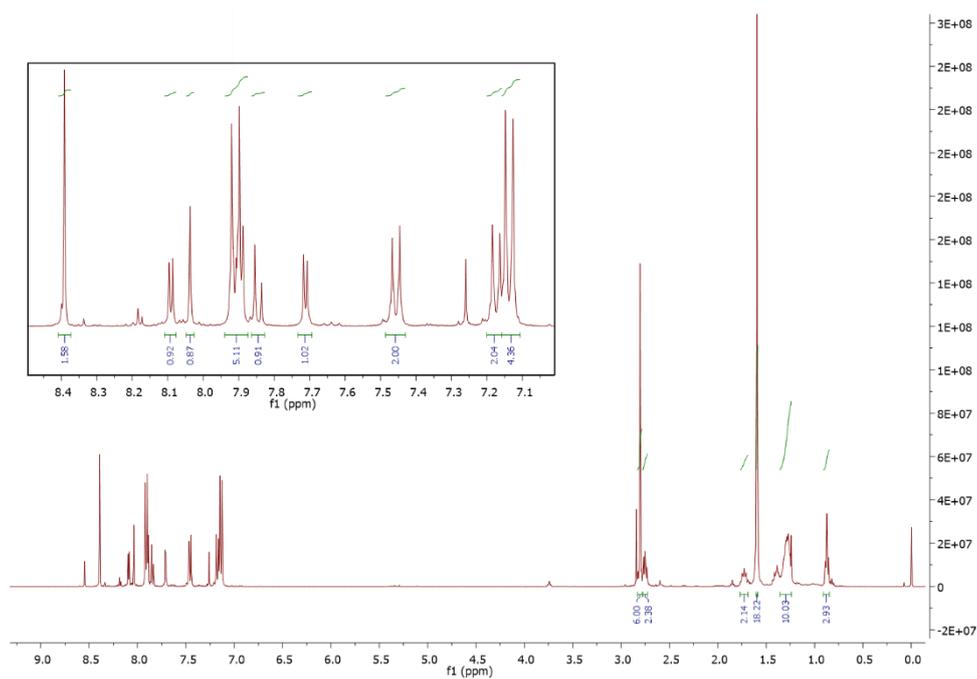


Figure A14 : RMN du proton du composé tBu_pPK3-DAP.

tBuAM5-DAP

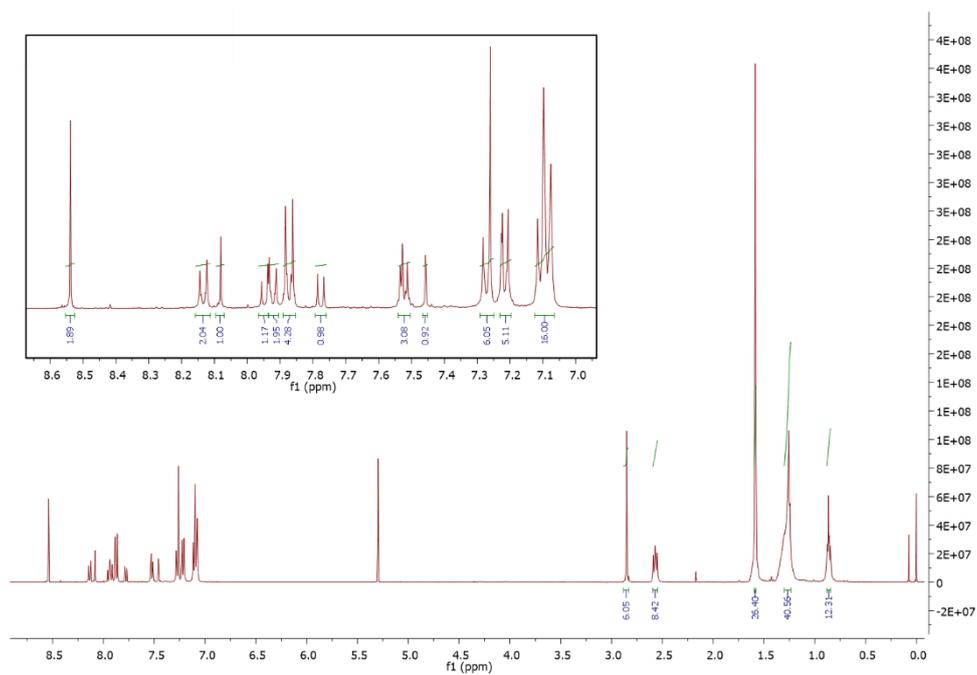


Figure A15 : RMN du proton du composé tBuAM5-DAP.

AM1-Co

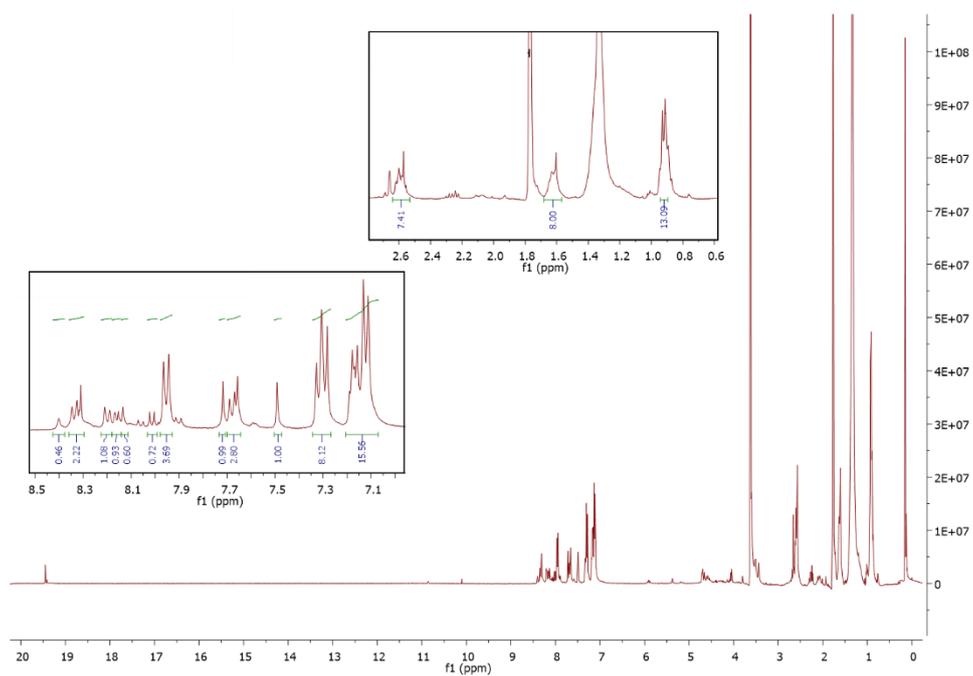


Figure A16 : RMN du proton du composé AM1-Co.

Spectrométrie de masse :

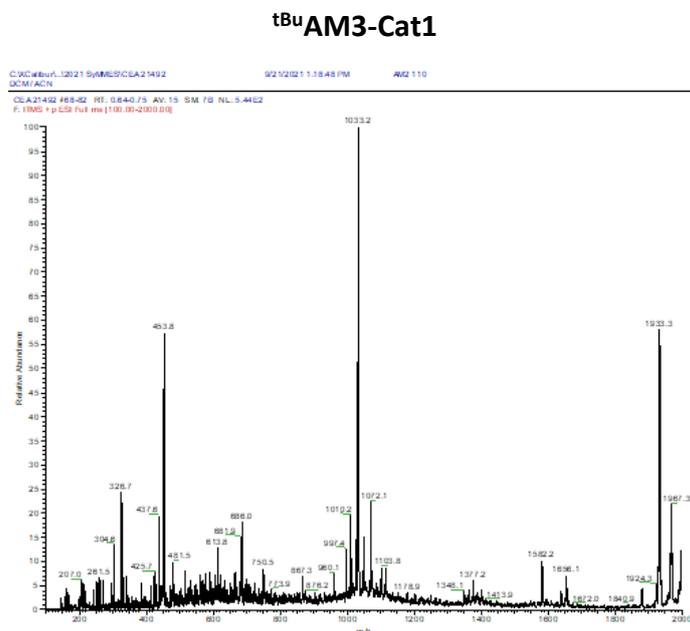


Figure A17 : Spectrométrie de masse du composé **tBuAM3-Cat1** avec ionisation ESI. Le pic à 1033 correspond au composé chargé deux fois.

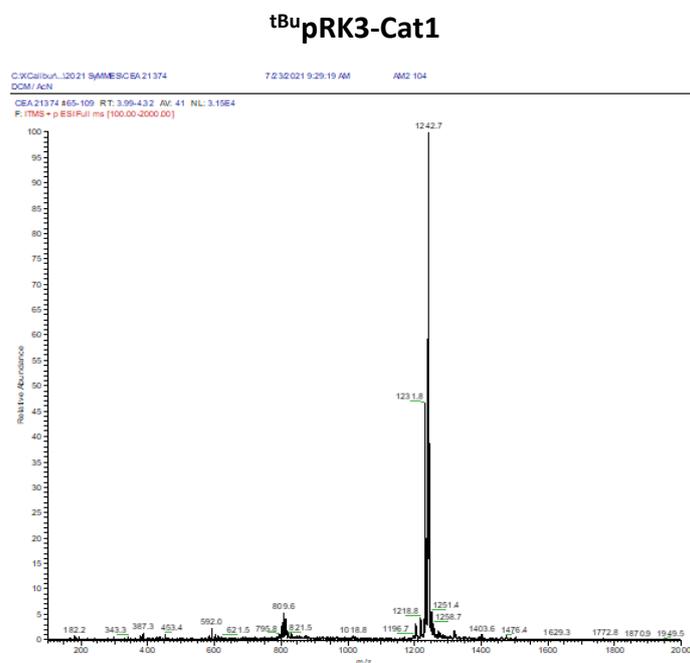
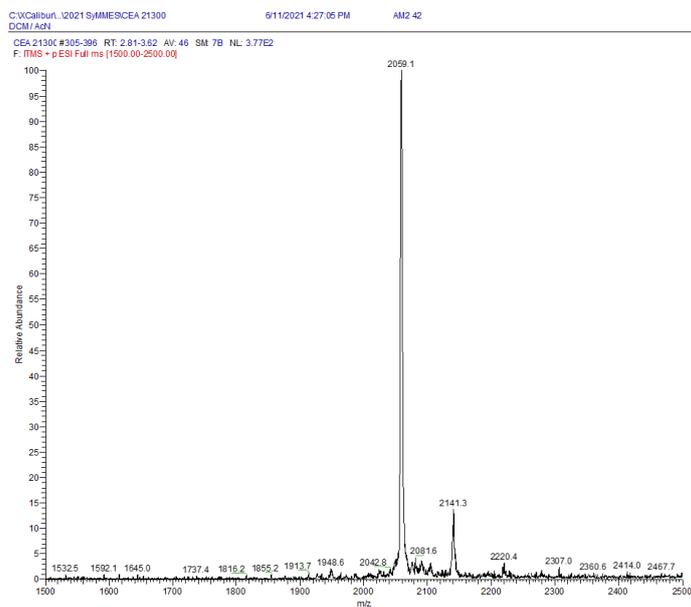
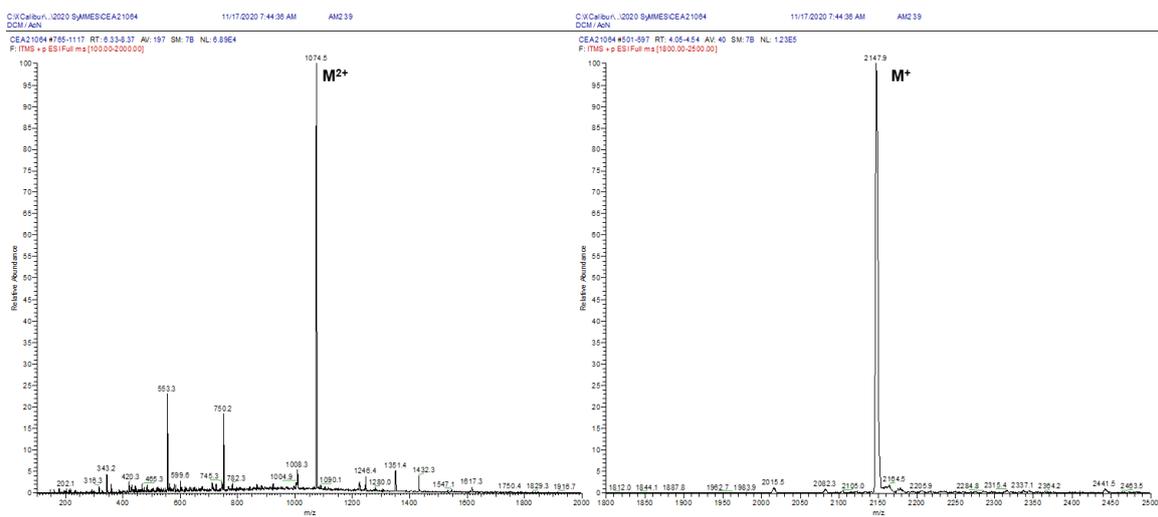
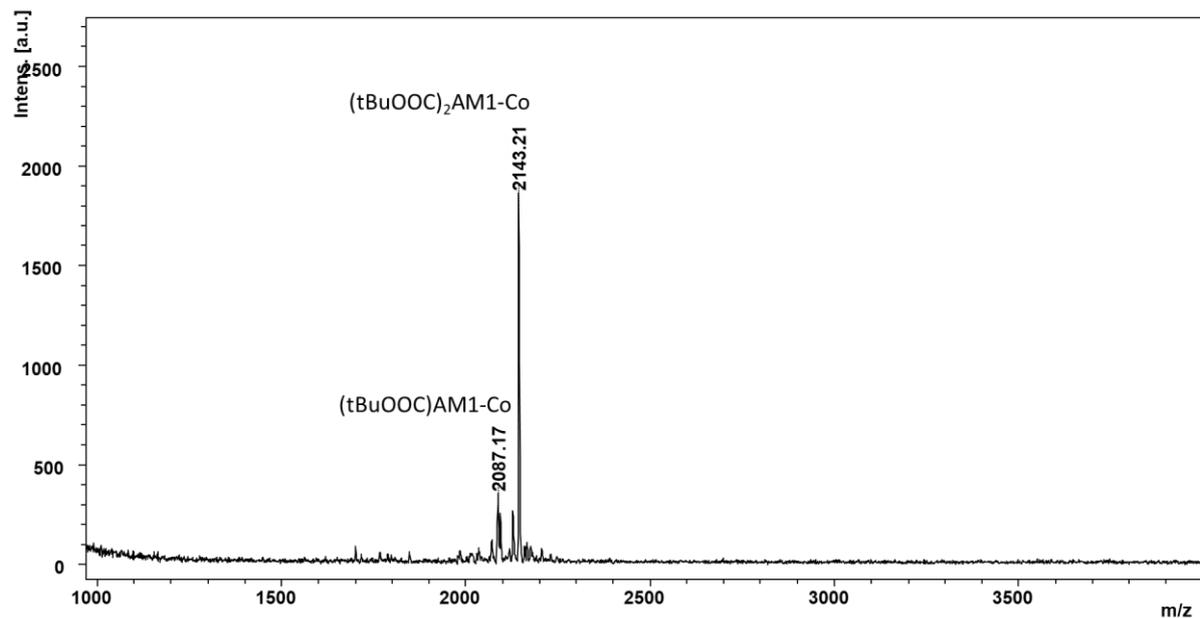
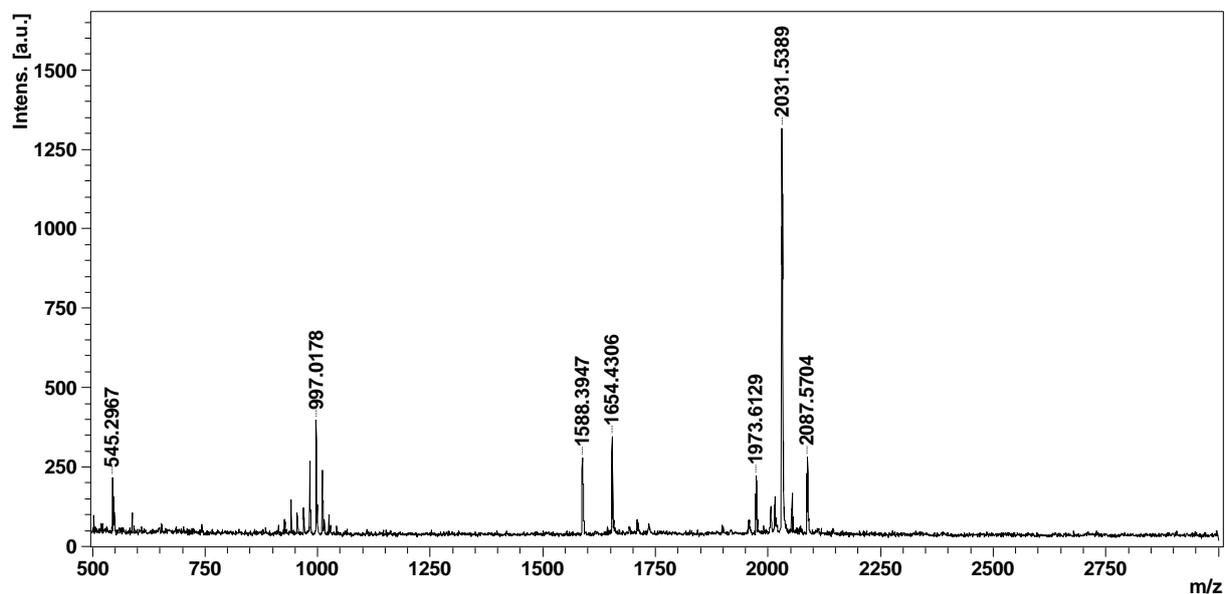


Figure A18 : Spectrométrie de masse du composé **tBupRK3-Cat1** avec ionisation ESI.

tBuAM5-Cat1Figure A19 : Spectrométrie de masse du composé **tBuAM5-Cat1** avec ionisation ESI.**tBuAM1-Cu**Figure A20 : Spectrométrie de masse du composé **tBuAM1-Cu** avec ionisation ESI.

^tBuAM1-CoFigure A21 : Spectrométrie de masse du composé **^tBuAM1-Co** avec ionisation MALDI.**AM1-Co**Figure A22 : Spectrométrie de masse du composé **AM1-Co** avec ionisation MALDI.

Résumé :

Les cellules photo-électrochimiques à colorants font l'objet de recherches croissantes car elles permettent la conversion directe de l'énergie solaire en carburants solaires tel que le dihydrogène (H₂). Plusieurs exemples de photocathodes à colorant pour la production photo-électrocatalytique d'hydrogène utilisant des assemblages colorant-catalyseur liés de façon covalente, aussi appelés dyades moléculaires, ont été présentés ces dernières années. Dans ces exemples, les colorants possèdent des structures organiques push-pull simples et faciles à synthétiser mais montrent des propriétés optoélectroniques pouvant être encore améliorées. Pour cela, l'ingénierie moléculaire autour des structures des colorants est nécessaire afin d'optimiser leurs propriétés optoélectroniques et ainsi améliorer leurs performances. Dans cette optique, les colorants habituellement développés pour les cellules solaires à colorant s'avèrent être une source d'inspiration pertinente. Dans cette thèse, nous nous sommes appuyés sur les connaissances acquises dans ce domaine pour la conception et la synthèse de nouveaux colorants organiques de type push-pull. Un décalage bathochrome et hyperchrome de leur spectre d'absorption a été observé par rapport aux colorants de première génération, synonyme d'une meilleure absorption de photon dans le domaine du visible, notamment pour le colorant **AM1**. Cette amélioration est due à l'introduction du motif électro-attracteur benzothiadiazole et des espaceurs π -conjugués indacénodithiophène (série **AM**) et thiophène (série **pRK**) dans leur structure. Des photocathodes de NiO sensibilisées avec ces colorants ont ensuite été testées, d'abord en cellules solaires à colorant de type p, puis pour la production photo-électrocatalytique d'hydrogène. Pour la première étude, deux colorants, **pRK1** et **AM1**, se sont distingués avec des efficacités se situant dans la moyenne reportée dans la littérature. Pour la seconde étude, pour laquelle le catalyseur se trouvait en solution, **pRK1** a, à nouveau, montré de bonnes performances. Ces premiers résultats sont encourageants, sachant que des optimisations pour ces deux dispositifs sont encore possibles. Enfin, nous avons réalisé la synthèse de dyades moléculaires de deux façons. La première consiste en une cycloaddition azoture-alcyne catalysée au cuivre, méthode préalablement utilisée par l'équipe dans les exemples déjà reportés. Ainsi, la dyade moléculaire **AM1-Co**, fonctionnelle pour la production d'hydrogène, a été réalisée. Cette dyade, notamment grâce à l'amélioration de son absorption dans le domaine du visible, a montré de meilleures performances par rapport aux systèmes utilisant le même catalyseur de production d'hydrogène. Il a également été prouvé dans ces deux études que le dopage des photocathodes de NiO avec du lithium améliore les performances des dispositifs photovoltaïques et photo-électrochimiques. La seconde voie de couplage du colorant avec le catalyseur a été réalisée par couplage pallado-catalysé. Ainsi, les dyades moléculaires **AM3-Cat1** et **pRK3-Cat1** ont été synthétisées. La particularité de ces dernières est qu'elles sont entièrement conjuguées, contrairement à tous les autres exemples de la littérature. Malheureusement, ces dyades ne sont pas ou peu actives pour la production d'hydrogène. La spécificité de ces structures implique vraisemblablement un comportement électronique différent de celui observé classiquement et soulève de nouvelles questions quant au mécanisme suivi par ces systèmes pour la production d'hydrogène.

Abstract:

Dye-sensitized photo-electrochemical cells are of great interest since they allow the direct conversion of sunlight into solar fuels such as hydrogen (H₂). For the past decade, several examples of dye-sensitized photocathodes for the photo-electrocatalytic production of hydrogen using covalently linked dye-catalyst assemblies, also called molecular dyads, were reported. In these examples, the push-pull structures of the fully organic dyes are quite simple and easy to synthesize, but exhibit optoelectronic properties that can be improved. For this purpose, molecular engineering of the structures of the dyes is essential in order to optimize their optoelectronic properties and thus, to improve their performances. To do so, the dyes usually developed for dye-sensitized solar cells prove to be an appropriate source of inspiration. In this manuscript, we exploited the knowledge acquired in this field for the design and the synthesis of new push-pull organic dyes. A bathochromic and hyperchromic shift of their absorption spectrum compared to the one of the dyes from the first generation was observed, corresponding to a better photon absorption in the visible region, especially for the dye **AM1**. This improvement is due to the introduction of the electro-withdrawing group benzothiadiazole and the π -conjugated spacers indacenoithiophene (**AM** dyes) and thiophene (**pRK** dyes) in their structure. NiO-based photocathodes were sensitized with these dyes and then tested, in p-type dye-sensitized solar cells first, then for photo-electrocatalytic hydrogen production. In the first study, the dyes **pRK1** and **AM1** stood out with power conversion efficiencies within the average of the state of the art. For the second study, in which the catalyst was in solution, **pRK1** showed, again, good performances. These first results are promising knowing that additional optimizations on those devices are still possible. Finally, the syntheses of molecular dyads were performed using two approaches. The first procedure is a copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition that was used by the group for the already-reported examples. Thus, the molecular dyad **AM1-Co**, active for hydrogen production, was synthesized. This dyad, thanks to its enhanced absorption in the visible range, showed improved performances compared to the previous systems using the same hydrogen evolution catalyst. During these studies, the lithium doping of the NiO-based photocathodes was proven to boost the photovoltaic and photo-electrochemical performances of these devices. The second dye-catalyst coupling approach used was a pallado-catalyzed coupling reaction. Hence, the molecular dyads **AM3-Cat1** and **pRK3-Cat1** were synthesized. These dyads have the particularity, unlike any example from the literature, to be fully conjugated. Unfortunately, these dyads were poorly or even non-active for hydrogen production. The specificity of the structures likely implies a different electronic behavior than the one classically observed and thus, raises new questions about mechanism followed by these systems for the production of hydrogen.