



HAL
open science

Systèmes moléculaires et hybrides pour la production photocatalytique de dihydrogène dans l'eau en combinant des catalyseurs moléculaires de rhodium ou de cobalt à un photosensibilisateur de ruthénium ou des quantum dots sans cadmium

Fakourou Camara

► **To cite this version:**

Fakourou Camara. Systèmes moléculaires et hybrides pour la production photocatalytique de dihydrogène dans l'eau en combinant des catalyseurs moléculaires de rhodium ou de cobalt à un photosensibilisateur de ruthénium ou des quantum dots sans cadmium. Autre. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALV022 . tel-04673391

HAL Id: tel-04673391

<https://theses.hal.science/tel-04673391v1>

Submitted on 20 Aug 2024

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 inorganique et bio-inorganique

Unité de recherche : Département de Chimie Moléculaire

Systèmes moléculaires et hybrides pour la production photocatalytique de dihydrogène dans l'eau en combinant des catalyseurs moléculaires de rhodium ou de cobalt à un photosensibilisateur de ruthénium ou des quantum dots sans cadmium

Molecular and hybrid systems for photocatalytic dihydrogen production in water by combining rhodium or cobalt molecular catalysts with a ruthenium photosensitizer or cadmium-free quantum dots

Présentée par :

FAKOUROU CAMARA

Direction de thèse :

Jérôme FORTAGE

CHARGÉ DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Dmitry ALDAKOV

CHARGÉ DE RECHERCHE, CNRS

Codirecteur de thèse

Rapporteurs :

Julien BONIN

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université Paris Cité

Raphaël SCHNEIDER

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Lorraine

Thèse soutenue publiquement le **28 mars 2023**, devant le jury composé de :

Jérôme FORTAGE

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Alpes

Directeur de thèse

Julien BONIN

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université Paris Cité

Rapporteur

Raphaël SCHNEIDER

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Lorraine

Rapporteur

Valérie KELLER

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alsace

Examinatrice

Chantal GONDRAN

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université Grenoble Alpes

Présidente

Dmitry ALDAKOV

CHARGÉ DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Alpes

Codirecteur de thèse

Invités :

Marie-Noëlle COLLOMB

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS Université Grenoble Alpes



*Indocti Discant Et Ament
Meminisse Periti*

Hénault

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein des laboratoires Département de Chimie Moléculaire (DCM) et Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Energie et la Santé (SyMMES), dont je tiens à remercier les directeurs respectifs, **Didier Boturyn** et **Pascale Delangle**, pour leur accueil.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'examiner ce manuscrit, à savoir **Julien Bonin**, **Raphaël Schneider**, **Valérie Keller** et **Chantal Gondran**.

Mon directeur de thèse, **Jérôme Fortage** (Fofu pour les intimes), a toujours fait montre de bonne humeur, de disponibilité, de soutien et d'une rare gentillesse. Son aide m'a été très précieuse et je l'en remercie grandement pour cela.

Je remercie mon codirecteur de thèse **Dmitry Aldakov** pour tous ses conseils.

Il m'est impossible de parler de Fofu sans faire mention de Nono, à savoir **Marie-Noëlle Collomb**, qui travaille de pair avec Jérôme. Marie-Noëlle m'a impressionné tout au long de ma thèse par sa perspicacité, sa clairvoyance, son pragmatisme et son sens de l'anticipation. Elle a, tout comme Jérôme, toujours été là pour moi quand j'en avais besoin et je leur en suis à tous les deux extrêmement reconnaissant. Ma thèse n'aurait vraiment pas été la même sans ces deux personnes exceptionnelles.

Je voudrais également mentionner les autres membres permanents de la nouvelle équipe EMPRe (Electrochimie Moléculaire et Photochimie Redox). Je suis reconnaissant envers **Cyrille Costentin** pour nos nombreuses et productives discussions scientifiques qui ont permis *in fine* d'aboutir à une publication, et je remercie **Sylvie Chardon** pour les agréables moments passés avec elle.

Cette belle équipe comporte également **Sélim Sirach** et **Florian Molton**, que je tiens tous deux à remercier pour leur précieuse aide technique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour mes parents à qui je voue un amour inconditionnel et qui n'ont jamais cessé de me soutenir, tout comme ma sœur.

Enfin, j'adresse mes remerciements aux étudiants que j'ai côtoyés tout au long de ma thèse et avec lesquels j'ai passé de très bons moments, avec une mention spéciale pour Adrian Ahlberg et Thomas Gavaggio.

GLOSSAIRE

BC : Bande de Conduction

BET : Back Electron Transfer

BETC : Back Electron Transfer from Catalyst

bpy : 2,2'-bipyridine

BV : Bande de Valence

Cat : catalyseur

CR14 : 2,12-diméthyl-3,7,11,17-tétra-aza-bicyclo(11.3.1)-hepta-deca-1(17),2,11,13,15-penta-ène

CR15 : 2,13-diméthyl-3,6,9,12,18-penta-aza-bicyclo(12.3.1)octa-deca-1(18),2,12,14,16-penta-ène

DFT : Density Functional Theory

DHA : acide déshydroascorbique

DHLA : acide dihydrolipoïque

dmbpy : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine

DMT : N,N-diméthyl-p-toluidine

dpp : 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine

DS : Donneur d'électron Sacrificiel

ECS : Electrode au Calomel Saturé

EDTA : acide éthylènediaminetétraacétique

EDX : Energy Dispersive X-ray

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

ERH : Electrode Réversible à Hydrogène

ET : Electron Transfer

H₂A : acide ascorbique

HER : Hydrogen-Evolving-Reaction

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LED : Light-Emitting Diode

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MC : Metal Centered

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MLCT : Metal-to-Ligand Charge Transfer

MMCT : Metal-to-Metal Charge Transfer

mpo : 2-mercaptopyridine-N-oxide

NaHA : ascorbate de sodium

OER : Oxygen-Evolving-Reaction

ORTEP : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot

PESA : PhotoElectron Spectroscopy in Air

pH : potentiel Hydrogène

Ph₂phen : 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline : bathophénanthroline

PS : photosensibilisateur

QD : Quantum Dot

Ru : [Ru(bpy)₃]Cl₂ : ruthénium tris-bipyridine

RuPhphen : [Ru(Ph₂phen)₃]²⁺ : ruthénium tris-diphényl-phénanthroline

RuSPhphen : Na₄[Ru((SO₃Ph)₂phen)₃] : ruthenium tris-diphényl sulfonate-phénanthroline

(SO₃Ph)₂phen : 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline 4',4''-disulfonate

TATA : tri-aza-triangulénium

TCEP : hydrochlorure de tris(2-carboxyéthyl)phosphine

TEA : triéthylamine

TEOA : triéthanolamine

TOF_{Cat} : turnover frequency vs catalyst

TON_{Cat} : turnover number vs catalyst

TON_{PS} : turnover number vs photosensitizer

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art des systèmes photocatalytiques moléculaires et hybrides pour la production photo-induite de dihydrogène en solution homogène	7
I. Introduction	9
II. Mécanismes fondamentaux de la réduction des protons en dihydrogène par des systèmes photocatalytiques en milieu homogène.....	9
III. Généralités sur les systèmes photocatalytiques moléculaires ou hybrides en solution homogène pour la réduction des protons en H ₂	12
III.1. Les familles de donneurs d'électron sacrificiels	13
III.2. Les familles de photosensibilisateurs	15
III.3. Les familles de catalyseurs	17
IV. Systèmes photocatalytiques opérant en milieu aqueux et associant un photosensibilisateur de ruthénium polypyridinique à un catalyseur moléculaire à base de rhodium et de cobalt	20
IV.1. Rappel des propriétés redox et photophysiques du complexe de ruthénium tris-bipyridine, le photosensibilisateur de référence pour la production photocatalytique de H ₂	20
IV.2. Systèmes photocatalytiques opérant en milieu aqueux et associant un photosensibilisateur de ruthénium polypyridinique à un catalyseur moléculaire à base de rhodium.....	24
V. Systèmes photocatalytiques opérant en milieu aqueux et associant un photosensibilisateur de ruthénium polypyridinique à un catalyseur moléculaire de cobalt à ligands tétra- et penta-aza-macrocycliques	31
VI. Systèmes photocatalytiques hybrides combinant des quantum dots sans cadmium à des catalyseurs moléculaires opérant en milieux aqueux et hydro-organique	36
Chapitre 2 : Propriétés électrochimiques et spectroscopiques d'un complexe monoterpyridine de rhodium(III) et étude de son activité catalytique pour la production photo-induite de dihydrogène dans l'eau en association avec le photosensibilisateur de Ru tris-bipyridine	67
I. Introduction	69
II. Synthèse et structure cristalline du complexe [Rh ^{III} (tpy)(CH ₃ CN)Cl ₂](CF ₃ SO ₃).....	71
III. Propriétés spectroélectrochimiques du complexe [Rh ^{III} (tpy)(CH ₃ CN)Cl ₂](CF ₃ SO ₃) (Rh-tpy) dans le N,N-Diméthylformamide (DMF).....	74
IV. Production photo-induite de dihydrogène à partir de [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ (Rubpy), de [Rh ^{III} (tpy)(CH ₃ CN)Cl ₂](CF ₃ SO ₃) (Rh-tpy) et d'ascorbate dans l'eau	78
V. Etude du mécanisme photocatalytique du système Rubpy/Rh-tpy/HA/H ₂ A à partir de mesures photophysiques.....	91
VI. Conclusion	99
Chapitre 3 : Système moléculaire associant un photosensibilisateur de Ru tris-diphényl sulfonate-phénanthroline à un catalyseur de cobalt à ligand tétra-aza-macrocyclique pour la production photo-induite de dihydrogène dans l'eau	111
I. Introduction.....	113
II. Propriétés électrochimiques du complexe RuSPhphen : génération et caractérisation par spectroscopie UV-Visible des états réduits correspondants.....	117

III.	Activités photocatalytiques pour la production de dihydrogène des systèmes RuSPhphen/Co/HA ⁻ /H ₂ A et Rubpy/Co/HA ⁻ /H ₂ A.....	121
III.1.	Activités photocatalytiques dans une solution aqueuse à 1,1 M de tampon HA ⁻ /H ₂ A à pH 4,0.....	123
III.2.	Activités photocatalytiques dans une solution aqueuse à 1 M de tampon acétate et 0,1 M de mélange HA ⁻ /H ₂ A à pH 4,5.....	128
IV.	Etude du mécanisme du système RuSPhphen/Co/HA ⁻ /H ₂ A par des mesures photophysiques.....	131
V.	Conclusion.....	142
Chapitre 4 : Systèmes photocatalytiques hybrides associant des quantum dots de type CuInZn_xS₂/ZnS-GSH et CuInS₂/ZnS-GSH à des catalyseurs moléculaires de cobalt, de rhodium et de nickel pour la production photo-induite de dihydrogène		153
I.	Introduction	155
II.	Développement de systèmes photocatalytiques hybrides utilisant des quantum dots de CuInZn _x S ₂ /ZnS-GSH et étude de leurs performances pour la production photo-induite de H ₂ avec le catalyseur moléculaire tétra-aza-macrocyclique de cobalt	158
II.1.	Préparation et étude des propriétés photophysiques des quantum dots de CuInZn _x S ₂ /ZnS-GSH.....	158
II.2.	Etude des performances photocatalytiques de systèmes hybrides associant les QDs de CuInZn _x S ₂ /ZnS-GSH, le catalyseur moléculaire de cobalt [Co(CR14)Cl ₂]Cl et l'ascorbate.....	163
III.	Production photo-induite de H ₂ par des systèmes hybrides associant des quantum dots de CuInS ₂ /ZnS-GSH à des catalyseurs de cobalt, de rhodium et de nickel.....	165
III.1.	Préparation et caractérisation des quantum dots de CuInS ₂ /ZnS-GSH.....	165
III.2.	Etude photocatalytique de systèmes hybrides associant des quantum dots de CuInS ₂ /ZnS-GSH à des catalyseurs moléculaires de rhodium, de nickel et de cobalt.....	170
III.3.	Etude de la thermodynamique des transferts d'électrons photo-induits impliqués dans les systèmes photocatalytiques hybrides à base de CuInS ₂ /ZnS-GSH.....	174
IV.	Conclusion.....	177
Conclusion générale.....		185
Partie expérimentale.....		191
I.	Matériaux et appareils.....	193
I.1.	Réactifs.....	193
I.2.	Appareils.....	194
II.	Synthèse.....	196
II.1.	Modes opératoires.....	196
II.2.	Données RMN ¹ H.....	199
II.3.	Données de spectrométrie de masse.....	200
II.4.	Détermination de la structure aux rayons X du [Rh(tpy)(CH ₃ CN)Cl ₂](CF ₃ SO ₃).....	202
III.	Production de dihydrogène.....	207
III.1.	Procédure générale pour la génération photocatalytique de dihydrogène (divers pH).....	207
III.2.	Détermination du nombre de cycles catalytiques (TON).....	209
III.3.	Test d'empoisonnement au mercure pour les expériences photocatalytiques	210
IV.	Photophysique.....	211
IV.1.	Spectroscopie d'émission.....	211
IV.2.	Mesures de rendement quantique d'émission.....	211
IV.3.	Diagrammes de Stern-Volmer.....	211
IV.4.	Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde.....	212

Introduction générale

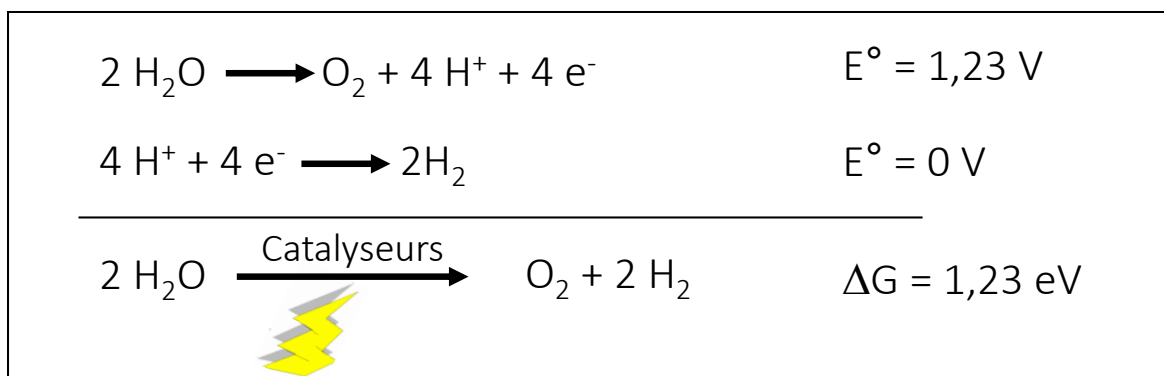
Le monde est à un tournant de son histoire. Comme nous le savons, la très forte augmentation de sa population d'ici les prochaines décennies (pratiquement 10 milliards d'êtres humains sur Terre en 2050 selon un récent rapport des Nations Unies)¹ va irrémédiablement engendrer des problèmes environnementaux qui seront inhérents à l'augmentation de la consommation énergétique mondiale qui, *a priori*, devrait doubler. Le problème est que la majeure partie de l'énergie générée pour pallier cette demande met en jeu des énergies fossiles non renouvelables. En effet, la majorité de ces ressources sont à base de charbon, de pétrole et de gaz naturel qui participent activement à la libération de gaz à effet de serre suite à leur utilisation. C'est pour cela qu'il est nécessaire de développer de nouvelles approches permettant l'accès à de nouvelles sources d'énergie alternatives efficaces et respectueuses de l'environnement.

L'alternative aux énergies fossiles qui semble actuellement la plus prometteuse est le dihydrogène moléculaire (H_2) qui est connu pour renfermer, à masse égale, presque trois fois plus d'énergie que le pétrole (120 MJ kg^{-1} de H_2 , contre $44,4 \text{ MJ kg}^{-1}$ de pétrole).² Le dihydrogène peut être consommé en présence de dioxygène (O_2) dans une pile à combustible afin de libérer de l'énergie sous forme d'électricité, tout en ne rejetant que de l'eau, ce qui n'a aucune influence néfaste sur l'environnement contrairement au CO_2 , qui est un gaz à effet de serre.

Malheureusement, le dihydrogène n'existe pas sous sa forme native sur la planète, il nous faut donc le produire. Actuellement, la grande majorité de sa production se fait de façon industrielle à partir de combustibles fossiles par divers procédés tels que le reformage du méthane à la vapeur, ce qui comporte plusieurs inconvénients, tels que l'emploi de carburants fossiles, la génération de CO_2 et un apport important d'énergie à fournir sous la forme de température et de pression élevées.

Une approche plus durable pour produire du dihydrogène est d'utiliser l'eau comme matière première (source de protons) et de réaliser sa dissociation de manière photo-induite en employant la lumière du Soleil comme énergie renouvelable. Cette réaction se décompose en deux demi-réactions : l'oxydation de l'eau en dioxygène et la réduction de l'eau (ou des protons) en dihydrogène. Nous nous intéresserons dans ces travaux de thèse à la partie réductrice de la réaction de dissociation de l'eau et plus précisément aux systèmes photocatalytiques pour la production de dihydrogène en milieu homogène. Ces systèmes sont généralement composés d'un photosensibilisateur qui absorbe la lumière, d'un catalyseur de réduction des protons et d'un donneur d'électron sacrificiel fournissant des électrons au système. Depuis quarante ans,

de nombreux systèmes de ce type ont été développés. Ces systèmes sont de nature moléculaire, inorganique ou bien encore hybride, ces derniers associant un catalyseur ou photosensibilisateur moléculaire (complexes de métaux de transition, colorants organiques) à un catalyseur ou photosensibilisateur inorganique (nanoparticules de métaux, nanocristaux de quantum dots).



Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette thèse sont centrés sur le développement de nouveaux systèmes photocatalytiques moléculaires et hybrides pour la production de dihydrogène en milieu aqueux qui combinent des catalyseurs moléculaires à base de complexes de rhodium ou de cobalt à des photosensibilisateurs de la famille des ruthénium tris-diimine ou à des quantum dots sans cadmium de type $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$. Mes objectifs étaient d'identifier de nouveaux catalyseurs efficaces et robustes pour la production de H_2 , d'augmenter la stabilité et l'efficacité des photosensibilisateurs existants et enfin de tester de nouvelles combinaisons photosensibilisateur/catalyseur.

Le premier chapitre de ce manuscrit, bibliographique, présente l'état de l'art sur les systèmes photocatalytiques de production de H_2 moléculaires et hybrides en solution homogène, ces derniers associant un catalyseur moléculaire à un photosensibilisateur inorganique constitué de nanocristaux de quantum dots sans éléments toxiques.

Le second chapitre porte sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés spectroélectrochimiques d'un nouveau complexe de rhodium(III) à ligand terpyridine. Ses performances en tant que catalyseur de réduction des protons en dihydrogène sont évaluées dans un système photocatalytique utilisant le photosensibilisateur de ruthénium tris-bipyridine et l'ascorbate comme donneur d'électron sacrificiel. Ces résultats sont complétés par des mesures photophysiques d'émission et d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde permettant d'obtenir des informations sur le mécanisme photocatalytique.

Le troisième chapitre est dédié à la production photo-induite de H₂ en milieu aqueux avec un système moléculaire combinant le photosensibilisateur de ruthénium-tris-diphényl sulfonate-phénanthroline à un catalyseur de cobalt à ligand tétra-aza-macrocyclique et à l'ascorbate comme donneur d'électron sacrificiel. Les performances de ce système sont comparées à celles du système équivalent utilisant le photosensibilisateur classique de Ru-tris-bipyridine. La luminescence résolue en temps et la spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde sont également utilisées pour étudier les mécanismes photocatalytiques associés grâce à la détection d'intermédiaires clés comme les espèces réduites du photosensibilisateur et du catalyseur.

Dans le quatrième chapitre, je me suis intéressé aux systèmes hybrides pour la production photo-induite de H₂ associant des quantum dots (QDs) de type CuInS₂/ZnS à des catalyseurs moléculaires. Les objectifs étaient d'une part d'accroître le rendement quantique d'émission des QDs de CuInS₂/ZnS *via* un dopage au zinc, et d'autre part d'évaluer l'activité photocatalytique de nouveaux systèmes associant les QDs de CuInS₂/ZnS à diverses familles de catalyseurs moléculaires à base de rhodium, de cobalt et de nickel.

Références bibliographiques

- (1) Ined. 2022 : *Les Nations unies publient de nouvelles projections de population mondiale - Focus - Les mémos de la démo - Ined - Institut national d'études démographiques*. <https://www.ined.fr/fr/tout-savoir-population/memos-demo/focus/nations-unies-publient-nouvelles-projections-population-mondiale-2022/> (accessed 2022-11-25).
- (2) Armaroli, N.; Balzani, V. The Hydrogen Issue. *ChemSusChem* **2011**, *4* (1), 21–36. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000182>.

Chapitre 1

Etat de l'art des systèmes photocatalytiques moléculaires et hybrides pour la production photo-induite de dihydrogène en solution homogène

I. Introduction

En préambule, les principes fondamentaux mis en jeu dans la réduction photo-induite des protons en dihydrogène seront rappelés, puis seront décrites les principales familles de donneurs d'électron sacrificiels, de photosensibilisateurs moléculaires et de catalyseurs moléculaires utilisées dans ce type de systèmes photocatalytiques qui fonctionnent en milieu aqueux. Ce chapitre se poursuivra par la description plus détaillée des principaux systèmes photocatalytiques actifs en milieu aqueux utilisant des photosensibilisateurs de type ruthénium(II) polypyridiniques et des catalyseurs à base de rhodium, puis, plus spécifiquement, ceux à base de cobalt à ligands tétra-aza- et penta-aza-macrocycliques, les Chapitres II et III de ce manuscrit étant centrés sur ce type de photosensibilisateurs et de catalyseurs. En lien avec les résultats expérimentaux présentés dans le Chapitre IV, la dernière section de ce chapitre est une revue exhaustive des systèmes photocatalytiques hybrides associant des quantum dots sans éléments toxiques à des catalyseurs moléculaires en milieux hydro-organique et aqueux.

II. Mécanismes fondamentaux de la réduction des protons en dihydrogène par des systèmes photocatalytiques en milieu homogène

La formation de H₂ *via* la réduction de l'eau (ou des protons) se fait à un potentiel de -0,41 V vs ENH (Electrode Normale à Hydrogène) à pH 7,0. D'autres couples redox coexistent avec le couple H₂O/H₂, mais ils possèdent un potentiel standard plus négatif que celui de H₂O/H₂ (Schéma 1).

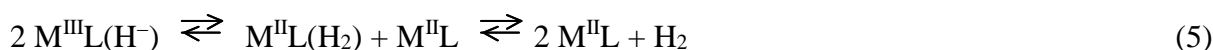
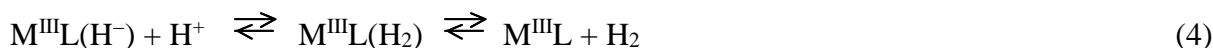
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	-0,41 V vs ENH (a)
$\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}^\bullet$	-2,69 V vs ENH (b)
$\text{H}^\bullet + \text{e}^- = \text{H}^-$	+0,03 V vs ENH (c)
$\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}^-$	-1,33 V vs ENH (d)

Schéma 1. Potentiels de réduction des protons H⁺ (1 ou 2 électrons) et du radical H[•] dans l'eau à pH 7,0, à 298 K, pression standard de H₂ d'une atmosphère, concentration des autres espèces à 1 M.

Les protons H⁺ peuvent subir une réduction à 1 ou 2 électrons pour former respectivement les intermédiaires H[•] et H⁻, leur formation étant toutefois énergétiquement défavorable (Schéma 1). *A contrario*, la réduction de H[•] en H⁻ est relativement facile (+0,03 V vs ENH), mais la formation de H[•] demeure thermodynamiquement difficile. Par ailleurs, bien que l'intermédiaire H⁻ soit difficile à former, il est intéressant car en présence de H⁺ il peut aisément générer H₂.

Un moyen d'obtenir l'intermédiaire H^- (ou H^*) est de le stabiliser sous la forme d'un hydrure métallique noté $M^A(L)H^-$, qui possède un centre métallique noté M et un (ou généralement plusieurs) ligand(s) noté(s) L (A correspond au degré d'oxydation du métal). Ces hydrures de métaux sont des composés inorganiques efficaces pour l'activation et la production de H_2 en milieu homogène.¹

Les réactions conduisant à la formation des hydrures de métaux sont listées ci-après :



Les complexes métalliques, qui joueront le rôle de catalyseur dans les systèmes étudiés dans ce manuscrit de thèse, comportent tous des métaux issus du bloc d dans la classification périodique des éléments. Ils sont donc soit de la forme $M^{III}L$ soit $M^{II}L$. Ces complexes métalliques peuvent subir une réduction monoélectronique (Eq. (1) ou Eq. (2)) ou biélectronique (Eq. (1) + Eq. (2) se faisant l'une après l'autre). Ces réductions amènent à la formation du complexe M^IL , qui va réagir avec un proton aqueux H^+ en lui cédant 2 électrons pour ainsi former l'espèce hydrure de métal $M^{III}L(H^-)$ (Eq. (3)). Cette espèce nouvellement formée peut ensuite réagir *via* une réaction du premier ordre avec un nouveau proton H^+ pour former l'espèce $M^{III}L(H_2)$, pouvant libérer une molécule de H_2 et régénérer l'espèce $M^{III}L$ (Eq. (4)). L'espèce $M^{III}L(H^-)$ peut également réagir avec un second équivalent $M^{III}L(H^-)$ *via* une réaction du second ordre pour produire une molécule de H_2 et 2 $M^{II}L$ en passant par les intermédiaires $M^{II}L(H_2)$ (où la liaison entre le métal $M^{II}L$ et le H_2 correspond à une interaction dite agostique) et $M^{II}L$ (Eq. (5)). Dans certains cas, l'espèce $M^{III}L(H^-)$ peut ne pas être suffisamment réactive pour réduire un proton H^+ , elle devra alors être à nouveau réduite afin de produire un complexe hydrure de métal davantage réactif $M^{II}L(H^-)$ (Eq. (6)).

La production photocatalytique de H_2 en milieu homogène requiert généralement d'associer des catalyseurs (Cat), capables de générer des hydrures métalliques, à un photosensibilisateur (PS) et à un donneur d'électron sacrificiel (DS). Le photosensibilisateur a ainsi pour rôle d'absorber la lumière du visible et de déclencher une cascade de transferts

d'électrons entre les trois sous-unités du système photocatalytique (DS, PS, Cat). Ce PS peut être une espèce moléculaire, comme un complexe de coordination ou un colorant organique, mais aussi une espèce inorganique telle que des nanocristaux semi-conducteurs de quantum dots (QDs, *vide infra*). Le PS est initialement dans son état fondamental énergétiquement parlant, avec un potentiel qui lui est propre, et des niveaux d'énergie définis. Comme tout PS moléculaire, il possède une orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ou une bande de valence (BV) pour un QD et une orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ou une bande de conduction (BC) pour un QD. Après absorption de la lumière, le PS va passer dans un état excité, ce qui aura pour conséquence de modifier ses propriétés électroniques et ses niveaux d'énergie. Un électron va alors être promu de la HOMO vers la LUMO, on parle dans ce cas de PS excité (noté *PS). Ce *PS devient subséquentement un meilleur donneur d'électrons ainsi qu'un meilleur accepteur d'électrons que le PS à l'état fondamental. A ce stade, ce *PS peut soit transférer un électron au catalyseur et générer son état oxydé PS^+ , on parle alors de piégeage oxydant du PS, soit prendre un électron au DS et générer son état réduit PS^- , on parle dans ce cas de piégeage réducteur (Schéma 2).

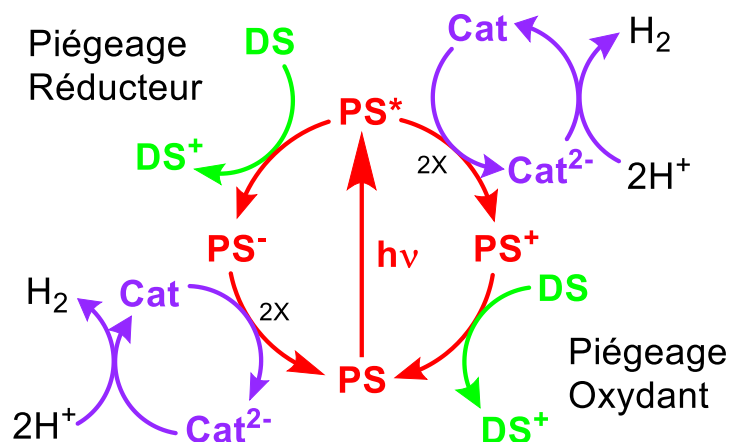


Schéma 2. Piégeages réducteur et oxydant pouvant avoir lieu dans un système photocatalytique comprenant un photosensibilisateur (PS), un catalyseur (Cat) et un donneur d'électron sacrificiel (DS) pour la formation de H_2 .

Lors du piégeage réducteur, le photosensibilisateur excité *PS réagit avec un équivalent de donneur d'électron sacrificiel DS afin de générer l'espèce DS^+ , qui est le donneur d'électron sacrificiel oxydé, et le PS^- . Ce dernier va ensuite réduire le catalyseur (et régénérer le PS à l'état fondamental), qui, sous sa forme réduite, réagira avec un proton afin de former un hydruure métallique $M^{III}L(H^-)$ qui sera alors capable de produire une molécule de H_2 *via* divers mécanismes possibles (*vide supra*).

Lors du piégeage oxydant, le photosensibilisateur excité *PS réagit d'abord avec le catalyseur pour former le catalyseur réduit ainsi que le PS oxydé, le PS^+ . Comme évoqué ci-dessus, le catalyseur réduit réagira ensuite avec un H^+ pour former un hydrure $M^{III}L(H^-)$ et générer du H_2 , et le PS à l'état fondamental sera régénéré *via* un transfert d'électron du DS vers le PS^+ . Le donneur d'électron sacrificiel est généralement présent en excès car il doit être présent en quantité suffisante pour que la photocatalyse ne soit pas stoppée par manque d'électrons.

La prédominance d'un piégeage réducteur sur un piégeage oxydant (et *vice versa*) dépendra essentiellement des propriétés redox des différents couples ($PS^+/*PS$, $^*PS/PS^-$, Cat/Cat^- , DS^+/DS) et de leurs concentrations relatives. A noter que la photocatalyse pour la production de H_2 est généralement réalisée sous atmosphère inerte afin d'éviter le piégeage du *PS par l'oxygène moléculaire O_2 . Il convient également de préciser par souci d'acribologie que le terme « photocatalyse » dans cette thèse devrait idéalement être supplanté par « catalyse redox photo-induite », car il va de soi qu'ici ce ne sont pas les photons qui catalysent la réaction de formation de H_2 .

III. Généralités sur les systèmes photocatalytiques moléculaires ou hydrides en solution homogène pour la réduction des protons en H_2

Les premiers systèmes photocatalytiques en solution homogène pour la réduction des protons en H_2 ont commencé à voir le jour vers la fin des années 1970 avec les travaux pionniers des Français et prix Nobel Jean-Marie Lehn et Jean-Pierre Sauvage.² En fait, depuis le premier choc pétrolier en 1973, le dihydrogène (H_2) est apparu comme une source d'énergie incontournable pour le futur, substitut idéal aux énergies fossiles, ce qui a poussé un certain nombre de groupes de recherche à développer des systèmes photocatalytiques homogènes pour la réduction photo-induite des protons en H_2 . Depuis la fin des années 70, les performances de ces nouveaux systèmes photocatalytiques, en termes de nombre de cycles catalytiques, n'ont eu de cesse de s'améliorer. Ces systèmes présentent cependant l'inconvénient d'opérer pour la plupart en milieux organique ou hydro-organique (avec 5 à 50 % d'eau), condamnant ainsi *de facto* la possibilité de les utiliser pour dissocier l'eau dans des dispositifs photoélectrochimiques. Les systèmes photocatalytiques opérant en milieu purement aqueux pour la production de H_2 sont beaucoup moins nombreux, mais ils demeurent beaucoup plus adaptés pour être intégrés dans des dispositifs dédiés à la dissociation photocatalytique de l'eau. Ces systèmes fonctionnant en milieu aqueux seront l'objet des prochaines sections de ce

chapitre. Pour les systèmes photocatalytiques à trois composants, les grandes familles de DS, PS et Cat seront discutées et quelques exemples de systèmes seront présentés.

III.1. Les familles de donneurs d'électron sacrificiels

Dans les systèmes photocatalytiques pour la réduction photo-induite des protons en H_2 , les donneurs d'électron sacrificiels ont pour but de fournir les électrons au système, et comme évoqué plus haut, l'explication de l'adjectif « sacrificiel » réside dans le fait qu'il va régénérer le PS^+ en PS (dans le cas du piégeage oxydant) en se dégradant pour donner une espèce DS^+ , supposée être inactive lors de la photocatalyse. Le terme « supposée » est employé ici, car ce n'est pas toujours vrai (*vide infra*). Les donneurs d'électron sacrificiels principalement utilisés sont des amines tertiaires, à l'instar de la triéthylamine (TEA), la triéthanolamine (TEOA), l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'ascorbate de sodium (NaHA) et l'hydrochlorure de tris(2-carboxyéthyl)phosphine (TCEP) (Schéma 3). La TEA et la TEOA sont principalement utilisées dans les milieux organiques, voire hydro-organiques.^{1,3} En milieu aqueux, c'est le DS NaHA qui est surtout utilisé, couplé à son acide conjugué, l'acide ascorbique (H_2A), plus connu sous le nom de vitamine C. Tout au long de ce manuscrit, il y aura une kyrielle de termes « HA^-/H_2A » que je précéderai sporadiquement par le terme « DS ». Il va sans dire que c'est un abus de langage véniel, le DS étant bien entendu HA^- , H_2A ne pouvant donner d'électrons.

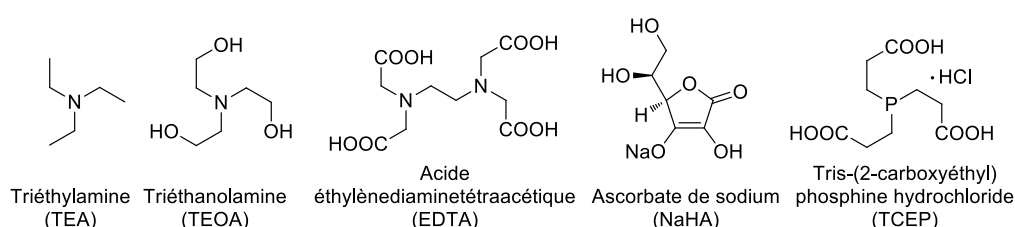


Schéma 3. Principaux DSs utilisés dans la littérature.

Le DS^+ est censé être une espèce chimiquement inerte lors de la photocatalyse, c'est-à-dire qu'il ne doit plus interférer dans la photocatalyse *via* des réactions redox ou globalement chimiques avec le photosensibilisateur ou le catalyseur. En fait, le NaHA (HA^-) est un donneur d'électron « sacrificiel » un peu particulier, dans la mesure où ce DS n'est pas si sacrificiel que cela. Les travaux pionniers de Szent-György de 1928⁴, suivis par de nombreuses études réalisées entre les années 30⁵⁻⁷ et 80⁸⁻¹¹ et beaucoup plus récemment par le groupe de Compton¹² en 1998, ont démontré que la forme oxydée du DS HA^- , (*i.e.* le DS^+ (donc issu de la réaction entre le *PS et le DS)) qui est un radical neutre HA^\bullet , est une espèce active en

photocatalyse dans la mesure où elle peut ensuite libérer un proton pour former le radical anion $A^{\bullet-}$. Cette nouvelle espèce va ensuite se dismuter en HA^- et en acide déshydroascorbique noté DHA (Schéma 4). L'acide déshydroascorbique est un puits à électrons pouvant accepter des électrons du *PS ou du PS^- , voire du catalyseur, et court-circuitant *de facto* la photocatalyse. Nonobstant le fait que le DHA soit une espèce pouvant s'accumuler en solution et qu'elle soit contre-productive pour une production pérenne de H_2 , HA^- reste à ce jour le DS le plus utilisé en milieu aqueux pour la production photo-induite de H_2 , notamment grâce à son potentiel d'oxydation très bas (+0,11 V vs ECS, pour Electrode au Calomel Saturé)¹³ et sa grande solubilité dans l'eau (620 g/L).

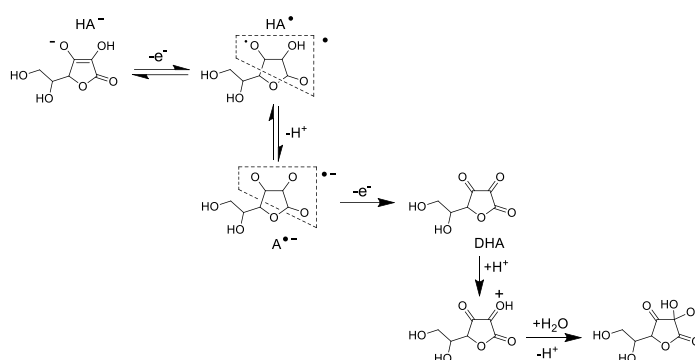


Schéma 4. Formation de l'acide déshydroascorbique DHA *via* l'oxydation de l'ascorbate HA^- . (Reproduit à partir de la référence ¹⁴, avec la permission d'Elsevier, copyright 2015, et adapté des travaux de Compton et coll.¹²)

Tableau 1. Potentiels redox^a du photosensibilisateur de référence, le ruthénium tris-bipyridine ($[Ru^{II}(bpy)_3]Cl_2$), et de divers donneurs d'électron sacrificiels (DSs) utilisés dans des systèmes photocatalytiques pour la production de H_2 , ainsi que le pK_a ^b des DSs.

PS	Solvant	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	pK_a ^b	Réf.
$[Ru^{II}(bpy)_3]Cl_2$	H ₂ O (pH 7,0)	1,03	-1,50	-	2,15
$^*[Ru(bpy)_3]Cl_2$ ^c	H ₂ O (pH 7,0)	-1,07	0,60	-	2,15
DS					
HA^-	H ₂ O (pH 3,58)	0,11	-	4,17	12,13
TEOA	H ₂ O (pH 7,0)	0,58	-	7,76	2,16
TEA	H ₂ O (pH 12,0)	0,69	-	10,75	16-18
EDTA	H ₂ O (pH 7,0)	0,93	-	0,58, 1,62, 2,06, 2,63, 6,12, 10,05	19-21

^a Tous les potentiels sont rapportés ou ajustés en volt (V) par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS).

^b Les valeurs pK_a de la forme acide des DSs. ^c Ru à l'état excité ³MLCT.

III.2. Les familles de photosensibilisateurs

Les principales familles de photosensibilisateurs utilisées dans les systèmes photocatalytiques à trois composants pour produire du H₂ en milieu purement aqueux sont représentées ci-dessous dans le Schéma 5.

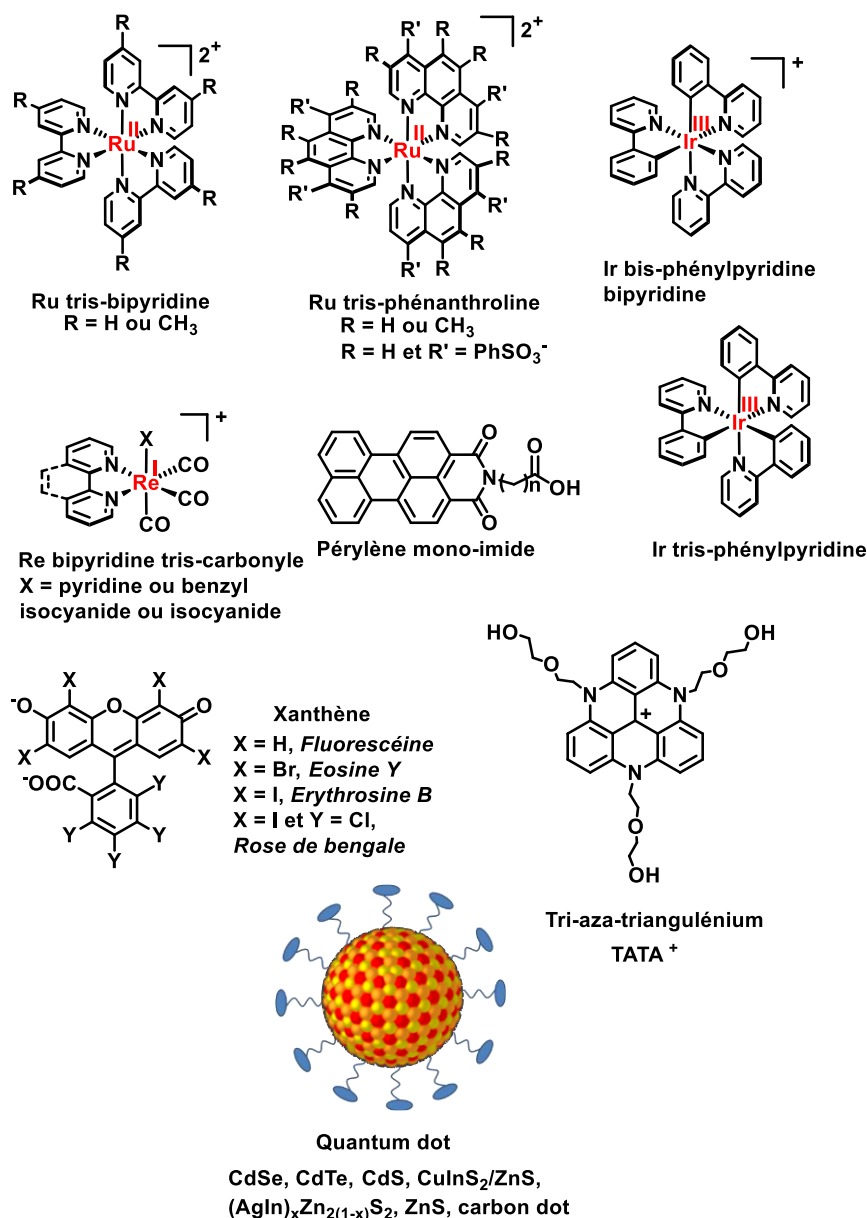


Schéma 5. Principales familles de photosensibilisateurs utilisées pour la formation photo-induite de H₂ en milieu aqueux.

En première analyse, trois grandes familles se distinguent : les complexes de coordination et organométalliques, les colorants organiques et les quantum dots. Dans la famille des complexes de coordination et organométalliques, les complexes polypyridiniques de ruthénium(II) avec des ligands bipyridine (*e.g.* [Ru(bpy)₃]²⁺, bpy = 2,2'-bipyridine, aussi dénoté

dans ce manuscrit **Rubpy**) ou phénanthroline (*e.g.* $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, phen = 1,10-phénanthroline)), substitués ou non, sont les photosensibilisateurs moléculaires les plus étudiés dans la littérature pour la production de H_2 en milieu homogène, et particulièrement en milieu purement aqueux. Ils ont été utilisés avec un très large panel de catalyseurs moléculaires comprenant des complexes dimère de fer (analogues d'hydrogénases), des cobaloximes, des porphyrines de cobalt, des complexes quaterpyridine et polypyridine de cobalt, un complexe pyridine bis-imine macrocyclique de cobalt ($[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$), un complexe de nickel à ligands phosphine (souvent appelé « catalyseur de DuBois »), des complexes de rhodium polypyridine ou phosphine, et enfin des complexes de platine (Schéma 6).³ Les complexes polypyridiniques de ruthénium demeurent encore à ce jour des photosensibilisateurs de référence pour la production photocatalytique de H_2 . En effet, ils sont parfaitement adaptés pour être utilisés dans des systèmes photocatalytiques à trois composants du fait de leur longue durée de vie à l'état excité ($\tau > 600$ ns), facilitant les transferts d'électrons bimoléculaires avec le DS et le Cat, mais aussi pour leurs potentiels redox adéquats leur permettant de réduire aisément une large variété de catalyseurs de production de H_2 tout en oxydant un DS. Les propriétés redox et photophysiques de ces complexes de ruthénium et leur utilisation dans des systèmes photocatalytiques pour la production de H_2 seront détaillées dans la Section IV.

Dans la famille des complexes organométalliques, seul un complexe d'iridium à ligand bis-phénylpyridine bipyridine a été associé dans l'eau à un complexe de rhodium bis-pyridine.²² Ces PSs d'iridium sont intéressants pour leur très longue durée de vie à l'état excité ($\tau > 1$ μs), généralement supérieure à celle des complexes de Ru, et pour leurs potentiels de réduction encore plus négatifs leur permettant de réduire des catalyseurs de réduction des protons, mais aussi des catalyseurs de réduction du CO_2 qui nécessitent des PSs avec un fort pouvoir réducteur. Dans cette même famille de complexes organométalliques, les photosensibilisateurs à base de rhénium à ligands bipyridine tris-carbonyle ont été essentiellement utilisés avec des catalyseurs de type cobaloxime^{23,24} ou des complexes polypyridiniques de cobalt.²⁵⁻²⁹

Ces photosensibilisateurs à base de complexes de coordination ou organométalliques contiennent des métaux rares et onéreux tels que le ruthénium, l'iridium et le rhénium. C'est la raison pour laquelle de nombreux groupes de recherche ont cherché à développer des photosensibilisateurs sans métaux, comme des colorants organiques. A ce jour, seulement trois types de colorants organiques ont été utilisés pour la production photo-induite de H_2 en milieu purement aqueux *via* des systèmes à trois composants en milieu homogène : la famille des pérylènes mono-imide qui a été combinée au catalyseur de nickel de DuBois, la famille des

xanthènes (de type fluorescéine, éosine, érythrosine ou rose de Bengale) avec des catalyseurs de type thiosemicarbazide de cobalt ou dithiolène de nickel, et enfin un colorant de la famille des tri-aza-trianguléniums (TATA⁺) qui a notamment été associé au catalyseur de cobalt [Co(CR14)Cl₂]⁺ (Schéma 6).

Ces familles de photosensibilisateurs moléculaires présentent de façon générale une stabilité relativement modeste lors de la photocatalyse de réduction des protons en H₂, qui excède rarement 20 h. Dans le but d'améliorer la stabilité globale des systèmes photocatalytiques à trois composants, ces PSs moléculaires ont été remplacés depuis 2011, avec les travaux pionniers de Wu,³⁰ par des nanocristaux semi-conducteurs inorganiques, aussi appelé quantum dots (QDs). De manière générale, les QDs sont des PSs inorganiques bien plus robustes et photostables que les PSs moléculaires et ils présentent en sus de plus fortes absorptions dans le visible ($\epsilon > 20\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) et des durées de vie à l'état excité relativement longues ($\tau > 100\text{ ns}$). La plupart des systèmes photocatalytiques hydrides associant des QDs à des catalyseurs moléculaires comportent des QDs à base de cadmium (*e.g.* CdTe, CdSe, CdS),³¹ un élément lourd et toxique, donc non compatible avec une production durable de H₂. C'est la raison pour laquelle ces QDs à base de Cd ont progressivement été remplacés par des QDs à base de zinc (ZnS),^{32,33} de carbone (carbon dot),³⁴⁻³⁶ d'argent/indium ((AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂)³⁷ ou de cuivre/indium/soufre (CuInS₂).³⁸⁻⁴⁰ La Section VI de ce chapitre leur est dédiée et leurs performances photocatalytiques vis-à-vis de la réduction des protons en H₂ y sont discutées plus en détail.

III.3. Les familles de catalyseurs

De nombreuses familles de complexes de coordination ont été utilisées comme catalyseurs de réduction des protons depuis les premiers travaux de Lehn et Sauvage en 1979,² mais seules quelques-unes d'entre elles sont suffisamment stables et actives en milieu purement aqueux. Le Schéma 6 présente les principales grandes familles de catalyseurs actives pour la production photo-induite de dihydrogène en milieu aqueux.

Les premières familles de catalyseurs étudiées ont été celles à base de complexes de métaux rares, comme le rhodium¹⁴ ou le platine.^{1,41,42} Les premiers complexes de rhodium utilisent des ligands bipyridine associés ou non à un ligand cyclopentadiényle, mais également des ligands phosphine (de type catalyseur de Wilkinson) (Schéma 6). Les catalyseurs à base de platine sont quant à eux soit des dimères métalliques à ligands azotés de type ammoniacque et amide, soit des complexes monométalliques à ligands bipyridine, phénylpyridine ou imidazole. Dans cette

famille de complexes de platinoïdes, ceux à base de rhodium se sont avérés être de bien meilleurs catalyseurs pouvant atteindre dans certains cas plus d'un millier de cycles catalytiques (turnover number *vs* catalyst, *i.e.* TON_{cat}) après seulement quelques heures d'irradiation en présence du photosensibilisateur de référence, le complexe de ruthénium tris-bipyridine.

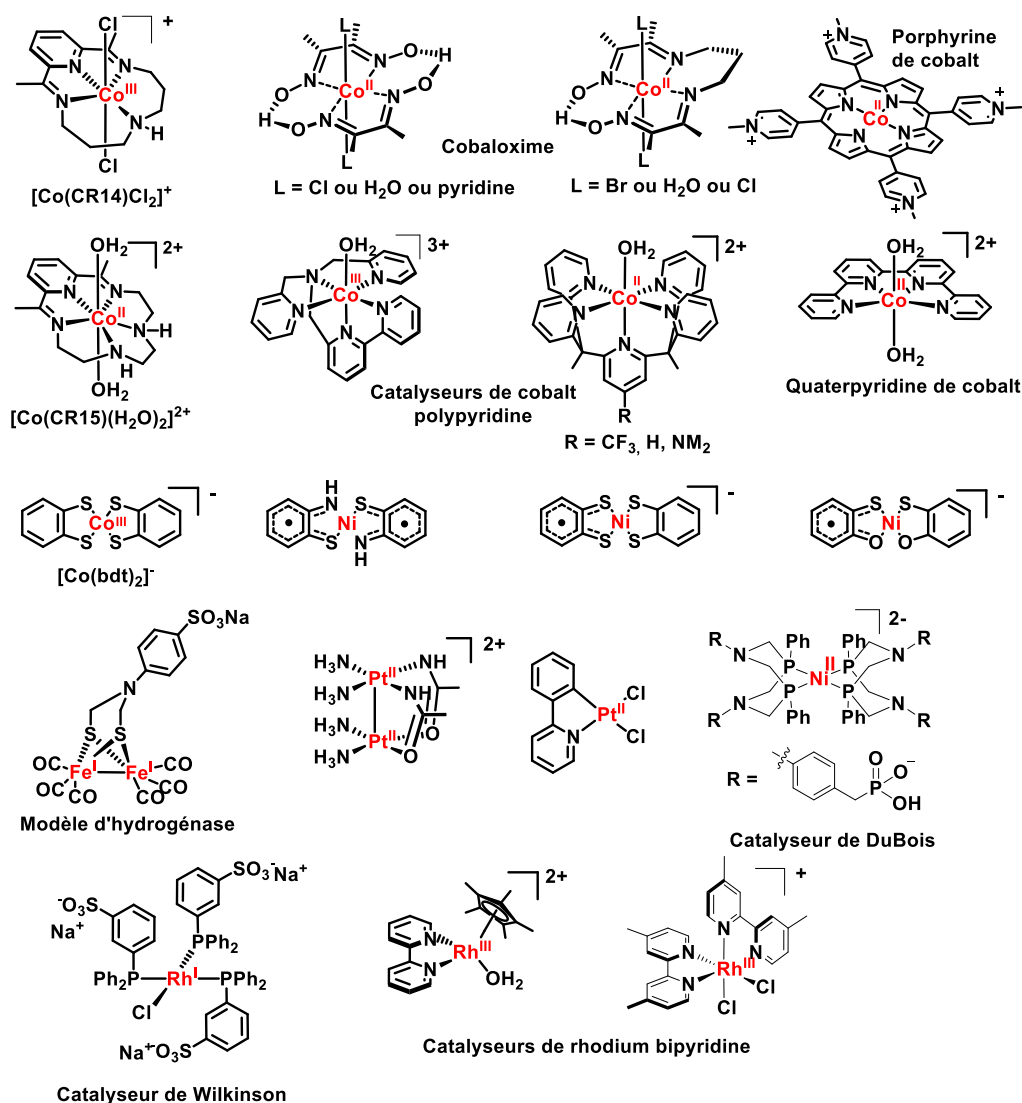


Schéma 6. Grandes familles de catalyseurs utilisées pour la formation photo-induite de H₂ en milieu aqueux.

Parallèlement au développement de catalyseurs à base de métaux rares, des complexes avec des métaux plus abondants, comme le cobalt, ont été explorés pour la réduction des protons, d'autant plus que la structure électronique des complexes de cobalt(II) et (III) ainsi que leur capacité à former des hydrures sont très proches de celles des complexes de rhodium et d'iridium. Des complexes de cobalt à ligand cyclame⁴³ et glyoxime⁴⁴ (cobaloxime) ont été étudiés dès la fin des années 70 et au début des années 80, mais ils demeurent peu efficaces dans l'eau par rapport aux complexes de rhodium (Schéma 6). Les cobaloximes ont notamment

été très utilisées pour la réduction des protons en milieu mixte hydro-organique.⁴⁵ Plus récemment, d'autres familles de complexes de cobalt, telles que des porphyrines de cobalt⁴⁶ ou des bases de Schiff tétra-aza-^{38,47-51} (e.g. $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$) et penta-aza-macrocycliques⁵² (e.g. $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$) (Schéma 6), ont montré des performances photocatalytiques très intéressantes dans l'eau pure avec entre 700 et 9 000 TON_{Cat} obtenus en association avec divers photosensibilisateurs, comme le ruthénium tris-bipyridine, le colorant organique TATA⁺ ou un QD de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ hydrosoluble (Schéma 5). De nouvelles familles originales de complexes de cobalt polypyridine et quaterpyridine^{3,53-55} ont également été développées ces dernières années et se sont avérées être encore plus actives en milieu purement aqueux avec des performances pouvant atteindre près de 33 000 TON_{Cat} avec 1 μM d'un catalyseur de cobalt à ligand pentadentate bis-bipyridine-pyridine associé à 500 μM de **Rubpy**²⁷ et en combinant deux donneurs d'électron sacrificiels, l'acide ascorbique et le tris(2-carboxyéthyl)-phosphine (TCEP). Enfin, un record de performance de plus de 300 000 TON_{Cat} en 60 h d'irradiation a été obtenu avec un système photocatalytique hybride combinant 0,8 μM d'un catalyseur moléculaire de cobalt bis-benzène-1,2-dithiolate ($[\text{Co}(\text{bdt})_2]^-$) à 5 μM d'un quantum dot de CdSe hydrosoluble et très robuste, en présence d'ascorbate comme donneur d'électron sacrificiel.⁵⁶ *Il convient de préciser sans ambages que les performances photocatalytiques obtenues à partir de concentrations très faibles de catalyseur ($\leq 1 \mu\text{M}$) sont souvent très élevées, voire exagérément élevées. Ceci provient du fait que la quantité de dihydrogène pouvant être produit par le PS uniquement associé au DS (sans catalyseur) peut souvent être bien supérieure à celle produite par le catalyseur présent en faible concentration. De surcroît, inopportunément, peu de groupes corrigent leurs valeurs de TON_{Cat} (la valeur de TON_{Cat} corrigée est dénotée $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$) en soustrayant cette quantité de H_2 produit par le couple PS/DS seul à la quantité totale de H_2 produit par le catalyseur.*

D'autres complexes à base de métaux abondants, à l'instar du nickel, ont été utilisés en tant que catalyseurs de réduction des protons en H_2 en milieu aqueux, même si à ce jour, peu d'entre eux se sont montrés réellement efficaces. Le catalyseur de nickel le plus étudié dans l'eau, à savoir le catalyseur de DuBois hydrosoluble qui est un complexe à ligands phosphine comportant des fonctions acide phosphonique (Schéma 6), a montré des activités catalytiques significatives pouvant avoisiner 1 000 TON_{Cat} avec des photosensibilisateurs moléculaires (ruthénium tris-bipyridine⁵⁷ et pérylène^{58,59}) et inorganiques (carbon dot³⁴⁻³⁶). D'autres familles de catalyseurs de nickel, comme des complexes de type dithiolène de nickel et ses analogues avec des ligands comportant plusieurs hétéroatomes (S, N, O), se sont révélées très actives et

robustes dans l'eau avec plus de 6 000 TON_{Cat} (20 μM de Cat) lorsqu'elles étaient associées à un colorant organique (fluorescéine) et plus de 100 000 TON_{Cat} (1 μM de Cat) avec un QD de CdTe.⁶⁰ Ces dernières performances très élevées sont à considérer avec circonspection compte tenu de la faible concentration en catalyseur utilisée (voir la remarque ci-dessus).

Enfin, une dernière catégorie de catalyseurs à base de métal abondant est la famille des dimères de fer comportant des ligands pontants soufrés et des carbonyles. Ces mimés du centre actif [Fe-Fe] des enzymes naturelles d'hydrogénases ont été étudiés au début des années 2000 pour la réduction électrocatalytique des protons⁶¹, puis largement utilisés pour la réduction photocatalytique des protons en milieu hydro-organique.³ Pour pouvoir les étudier dans l'eau, ils doivent subir une modification de leur structure en y introduisant des fonctions hydrosolubles telles que des fonctions sulfonates (Schéma 6). C'est pourquoi il existe à ce jour peu d'exemples de photocatalyse en milieu purement aqueux avec des dimères de fer.⁶²⁻⁶⁴ Toutefois, lorsqu'ils sont hydrosolubles et combinés à un QD de CdSe, ces catalyseurs dimères de fer peuvent présenter des performances photocatalytiques remarquables dans l'eau entre 19 000 et 27 000 TON_{Cat} en seulement 16 h d'irradiation, en prenant bien en considération le fait que seulement 1 μM de catalyseur ait été utilisé (*vide supra*).⁶⁴

IV. Systèmes photocatalytiques opérant en milieu aqueux et associant un photosensibilisateur de ruthénium polypyridinique à un catalyseur moléculaire à base de rhodium et de cobalt

IV.1. Rappel des propriétés redox et photophysiques du complexe de ruthénium tris-bipyridine, le photosensibilisateur de référence pour la production photocatalytique de H_2

Le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (ou **Rubpy**) est le PS de référence pour la réduction photocatalytique des protons en dihydrogène en milieux hydro-organique et purement aqueux. Quelques complexes de ruthénium tris-bipyridine et tris-phénanthroline substitués par des halogènes ou des groupements méthyle ou phényl-sulfonate ont aussi été testés dans l'eau (Schéma 7).^{42,65} Le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a été utilisé avec une myriade de catalyseurs moléculaires. Recenser de façon exhaustive tous les systèmes photocatalytiques utilisant ce photosensibilisateur pour la réduction des protons serait bien trop long et de nombreuses revues relatent déjà l'état de l'art dans ce domaine.^{1,3,14,66,67} Cette section s'évertue plutôt à donner les raisons pour lesquelles ce photosensibilisateur a été et demeure encore aujourd'hui le plus étudié.

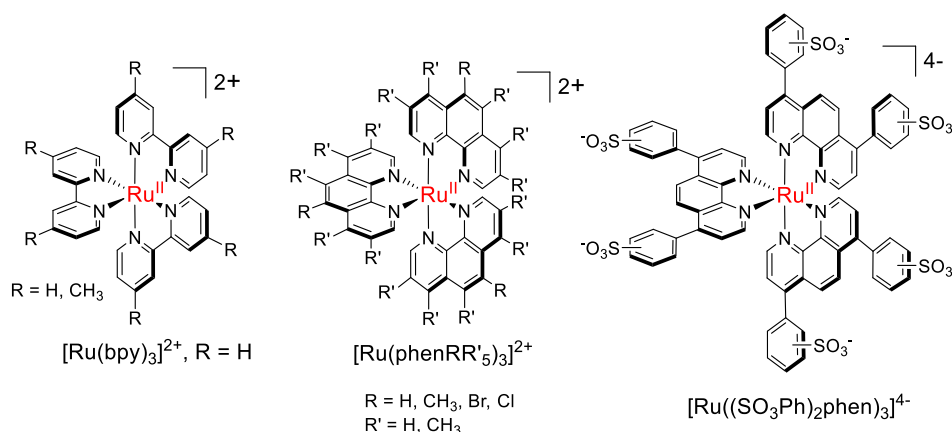


Schéma 7. Structures des photosensibilisateurs de ruthénium à ligands bipyridine et phénanthroline utilisés dans les systèmes photocatalytiques en milieu purement aqueux.

Le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ possède des propriétés électroniques et photophysiques qui rendent idoine son utilisation avec un large panel de catalyseurs et de donneurs d'électron sacrificiels. Pour commencer, il absorbe largement la lumière dans le domaine du visible, avec un pic d'absorption à $\lambda = 454 \text{ nm}$ ($\epsilon = 14\,600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), et émet à 610 nm *via* un état excité triplet avec un niveau d'énergie correspondant de $2,1 \text{ eV}$. En fait, après absorption d'un photon, le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ va ainsi passer dans un état excité singulet $^1\text{MLCT}$ (Metal-to-Ligand Charge Transfer), aussi nommé $^*\text{Ru}$ (*i.e.* $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy}^{\cdot-})(\text{bpy})_2]^{2+}$), en transférant un électron de l'orbitale T_{2g} du métal à l'orbitale π^* d'un des ligands bipyridine. Dû à l'effet d'atome lourd du ruthénium qui induit un fort couplage spin-orbite, un croisement intersystèmes va s'opérer et l'état singulet $^1\text{MLCT}$ va passer de manière non radiative à l'état triplet $^3\text{MLCT}$, dont le temps de vie (τ) est d'environ 600 ns dans de l'eau dégazée sous argon (sans oxygène).⁶⁸ *Ce temps de vie est suffisamment long pour permettre des transferts d'électrons bimoléculaires entre le DS, le PS et le Cat, et ainsi promouvoir des réactions photocatalytiques.*

L'efficacité des transferts d'électrons au sein du système photocatalytique (DS/PS/Cat) est dépendante de leur cinétique mais aussi de leur thermodynamique (enthalpie libre, ΔG°), qui est directement corrélée à la différence entre les potentiels redox du donneur d'électron sacrificiel, du catalyseur et du photosensibilisateur. A l'état fondamental sous sa forme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ce dernier présente les couples redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ ($E = +1,03 \text{ V vs ECS}$) et $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\cdot-}$ ($E = -1,5 \text{ V vs ECS}$) (Figure 1). A noter que l'état Ru^{I} est en fait un complexe Ru^{II} avec un radical anion localisé sur l'un des ligands bipyridine (*i.e.* $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^{\cdot-})(\text{bpy})_2]^+$). En présence d'un donneur d'électron sacrificiel comme l'ascorbate ($E(\text{HA}^-/\text{HA}^\cdot) = +0,3 \text{ V}$) et d'un catalyseur moléculaire ($-1,2 < E_{\text{réd}} < -0,35 \text{ V}$), le $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ne peut pas réduire le catalyseur ou oxyder le donneur d'électron sacrificiel. Par contre, si le photosensibilisateur $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$

absorbe un photon, ce dernier passe à l'état excité $^3\text{MLCT}$ (2,1 eV), et ses potentiels redox s'en retrouvent déplacés de 2,1 V, le rendant ainsi à la fois meilleur réducteur ($E(\text{Ru}^{\text{III}}/*\text{Ru}^{\text{II}}) = -1,07 \text{ V vs ECS}$) et meilleur oxydant ($E(*\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}) = +0,60 \text{ V vs ECS}$) (Figure 1). Un transfert d'électron photo-induit peut alors se produire de l'ascorbate vers le $*\text{Ru}^{\text{II}}$ (piégeage réducteur) ou du $*\text{Ru}^{\text{II}}$ vers le catalyseur (piégeage oxydant) (voir Schéma 2). Une fois réduit (Ru^{I}) ou oxydé (Ru^{III}), le photosensibilisateur de Ru est alors respectivement capable de réduire le catalyseur ($E(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}) = -1,5 \text{ V vs ECS}$) ou oxyder le donneur d'électron sacrificiel ($E(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) = +1,03 \text{ V vs ECS}$) pour revenir à son état fondamental Ru^{II} . En définitive, le photosensibilisateur $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ possède des potentiels redox adéquats à l'état réduit, oxydé et excité pour pouvoir réduire la plupart des catalyseurs de la littérature et oxyder une large variété de donneurs d'électron sacrificiels généralement utilisés dans les systèmes photocatalytiques pour la réduction des protons en H_2 . Cela explique qu'il soit encore aujourd'hui l'un des photosensibilisateurs les plus étudiés de la littérature pour des réactions photocatalytiques.

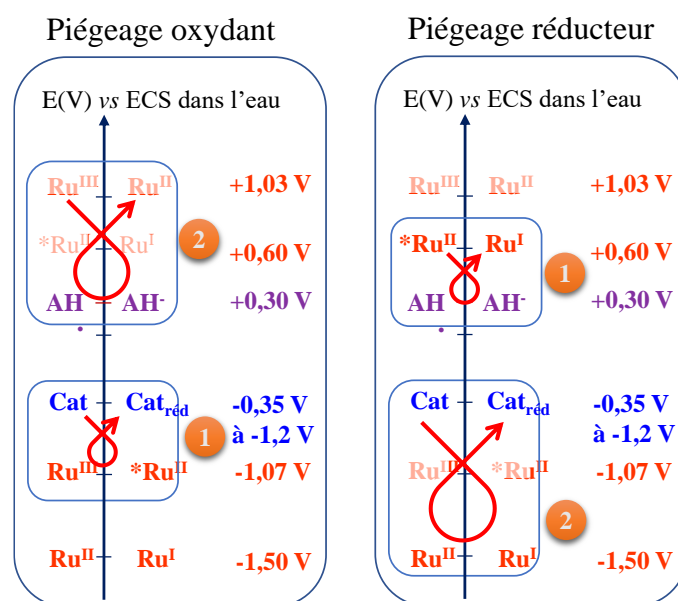


Figure 1. Diagrammes de potentiels des différents couples redox impliqués dans un système photocatalytique utilisant un PS de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, l'ascorbate comme DS et un catalyseur moléculaire, au regard d'un piégeage oxydant ou d'un piégeage réducteur.

Toutes ces caractéristiques font du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ un photosensibilisateur de premier choix pour la production photo-induite de dihydrogène en milieu aqueux. Cependant, le ruthénium est un métal peu abondant et donc inadéquat en vue d'une utilisation à grande échelle pour la conversion durable de l'énergie solaire en énergie chimique. Il faut également noter que ce photosensibilisateur est particulièrement peu stable en milieu aqueux acide, notamment sous ses formes réduite Ru^{I} ou oxydée Ru^{III} (Figure 2) qui sont impliquées dans la plupart des

mécanismes photocatalytiques pour la réduction des protons en H₂ utilisant des systèmes à trois composants DS/Ru/Cat.

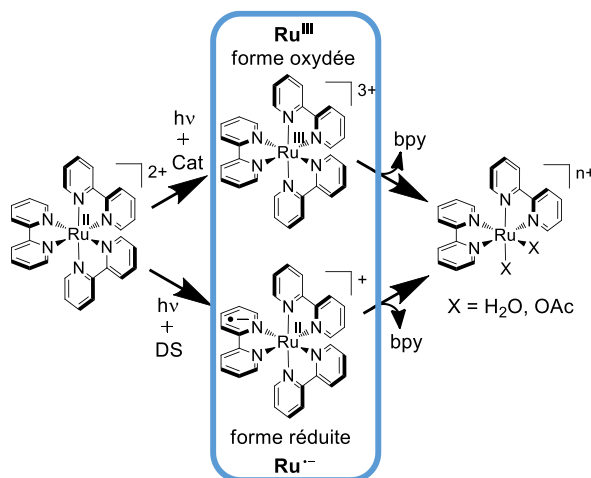


Figure 2. Dégradation du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sous ses formes réduite ou oxydée *via* la décooordination d'un ligand bipyridine.

Le groupe de Cole-Hamilton a en effet proposé en 1984 que le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, sous irradiation lumineuse dans l'eau et en présence d'ascorbate et d'un catalyseur moléculaire de palladium, se dégrade sous sa forme réduite Ru^{II} (issue du piégeage réducteur de son état excité $^*\text{Ru}^{II}$ par l'ascorbate) en perdant un ligand bipyridine au profit de ligands aquo, donnant ainsi la forme $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.⁶⁹ Les groupes de Castellano et Chang ont quant à eux proposé en 2014 que la dégradation du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans les systèmes photocatalytiques à trois composants pouvait se produire *via* l'état dissociatif ^3MC (*i.e.* "Metal Centered", aussi appelé état dd), qui est peuplé par le biais de l'état excité $^3\text{MLCT}$.⁷⁰ Ils ont ainsi montré que, sous irradiation et en présence d'ascorbate comme DS et d'un catalyseur de réduction des protons à base de cobalt, une des bipyridines du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ était substituée en milieu aqueux par un anion ascorbate (Figure 2). De plus, ils ont démontré que le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pouvait aussi se dégrader lorsqu'il était uniquement associé à un catalyseur (sans DS) sous irradiation, ce qui suggère que la dégradation du **Rubpy** peut également s'opérer *via* son état oxydé Ru^{III} (Figure 2).

Par conséquent, pour pouvoir accéder à des systèmes photocatalytiques robustes et efficaces pour la réduction photo-induite des protons en H₂, un des défis actuels est d'améliorer la stabilité des photosensibilisateurs à base de ruthénium en jouant sur la nature des ligands (voir Chapitre 3), voire d'explorer de nouvelles familles de photosensibilisateurs en substitut de ceux à base de ruthénium ou d'iridium, comme les colorants organiques ou les quantum dots (voir la Section VI du Chapitre 1 et le Chapitre 4).

IV.2. Systèmes photocatalytiques opérant en milieu aqueux et associant un photosensibilisateur de ruthénium polypyridinique à un catalyseur moléculaire à base de rhodium

Dans cette section, seuls les systèmes photocatalytiques DS/PS/Cat utilisant des catalyseurs moléculaires de rhodium opérant en milieu aqueux et présentant des activités catalytiques significatives avec des valeurs de TON_{Cat} supérieures à 100 seront présentés (Schéma 8).

Comme évoqué dans la Section III.3, les premiers systèmes moléculaires dédiés à la production photocatalytique de H_2 ont vu le jour en 1979 avec les travaux de Lehn et Sauvage, et ils utilisaient des catalyseurs à base de rhodium.² Ces auteurs ont donc associé un complexe de rhodium tris-bipyridine ($[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ou **Rh1**, Schéma 8) à divers photosensibilisateurs ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, proflavine, acriflavine) et donneurs d'électron sacrificiels (TEOA ou EDTA) en présence ou non de platine colloïdal (K_2PtCl_4) pour produire du dihydrogène de façon photo-induite. Le complexe **Rh1** pouvait jouer à la fois le rôle de catalyseur mais aussi de relais d'électrons vers le catalyseur de platine. En l'absence de platine colloïdal, le système $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{Rh1}/\text{EDTA}$ s'est avéré peu efficace avec seulement 6 TON_{Cat} (vs **Rh1**) dans l'eau à pH 5,2. Toutefois, l'activité catalytique du système a pu être nettement améliorée, atteignant 110 TON_{Cat} (vs **Rh1**) en ajoutant du K_2PtCl_4 et en travaillant à pH neutre en présence de TEOA. Ces travaux innovants ont ouvert la voie pour le développement de nombreux systèmes moléculaires photocatalytiques pour la production de H_2 en milieu aqueux, mais aussi en milieux hydro-organiques.

Huit ans plus tard, Oishi et son groupe ont étudié un catalyseur de rhodium, le complexe chlorotris(diphénylphosphinobenzène-*m*-sulfonate)rhodium ($[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dpm})_3]^{3-}$ ou **Rh2**, Schéma 8), une forme hydrosoluble du catalyseur de Wilkinson, qui était déjà connu pour sa capacité à hydrogéner des substrats organiques en passant par l'espèce rhodium(III) hydrure.⁷¹ Combiné au PS $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et à l'ascorbate de sodium (HA^-) en milieu aqueux à pH 5,0, ce catalyseur **Rh2** a été le premier à montrer des performances catalytiques significatives dans l'eau avec près de 1 000 TON_{Cat} en 1 h 30 d'irradiation. En 1994, Bauer *et al.* ont également rapporté des performances très élevées de plus de 2 000 TON_{Cat} avec le même système moléculaire étudié dans l'eau à pH 4,5, confirmant les propriétés catalytiques du complexe de Wilkinson vis-à-vis de la réduction des protons en H_2 .⁷² Cependant, ces valeurs de TON_{Cat} assez élevées de production de H_2 n'ont pas été confirmées par une étude ultérieure de notre équipe,^{14,68} bien que des conditions expérimentales photocatalytiques très similaires aient été utilisées.

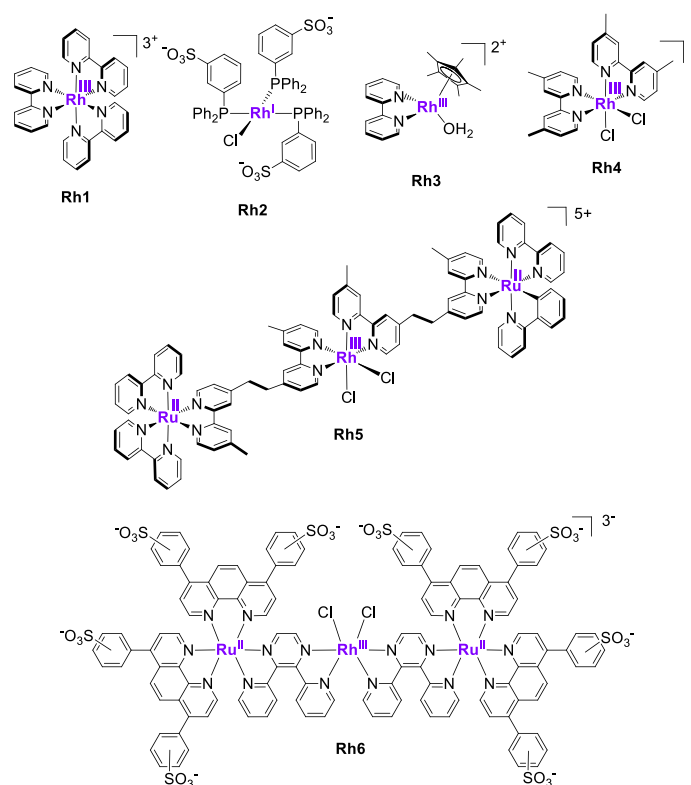


Schéma 8. Différents catalyseurs à base de rhodium utilisés pour la production photo-induite de H₂.

Le groupe d'Oishi a étudié en détail le mécanisme photocatalytique du système $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\mathbf{Rh2}/\text{HA}^-$ et mesuré les cinétiques de transferts d'électrons entre ces trois sous-unités en réalisant une étude photophysique poussée par spectroscopie d'absorption transitoire et par des tracés de Stern-Volmer. Ils ont notamment montré que la première étape du cycle photocatalytique est un piégeage réducteur du $^*\text{Ru}^{\text{II}}$ par le DS HA^- et qu'une espèce rhodium(II) hydrure ($[\text{Rh}^{\text{II}}\text{HCl}(\text{dpm})_3]^{3-}$) est impliquée dans la production de H₂.

Plus récemment en 2011, Fukuzumi *et al.* ont utilisé le catalyseur de rhodium à ligands bipyridine et cyclopentadiényle ($[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ou **Rh3**, Schéma 8) en présence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et d'ascorbate de sodium à différents pH.⁷³ Le rendement quantique de formation de H₂ avec ce système photocatalytique a été déterminé en fonction du pH utilisé, afin d'aboutir à un pH optimal de 3,6 pour un rendement de 1,5 % (Figure 3). A ce pH, une activité photocatalytique relativement intéressante de 100 TON_{Cat} a été obtenue au bout de 3 h d'irradiation.

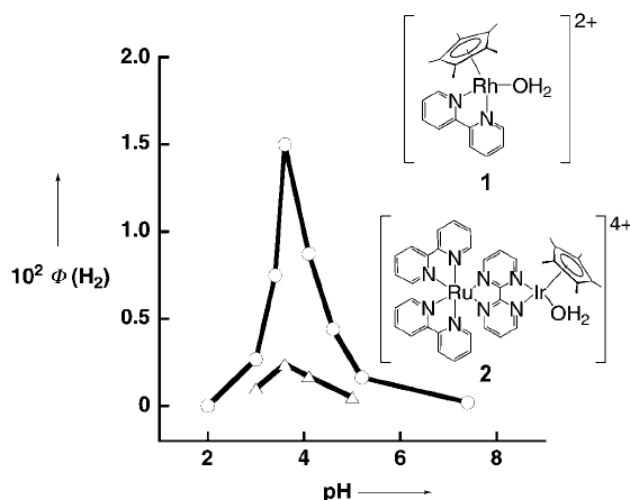


Figure 3. Dépendance du rendement quantique (Φ) de la production photocatalytique de H_2 sous irradiation du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$) avec une lumière monochromatique ($\lambda = 450 \text{ nm}$) dans une solution tampon dégazée contenant **1** (triangles, $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$) ou **2** (ronds, $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$) en présence de $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ ($1,1 \text{ M}$) à différentes valeurs de pH, à 298 K (longueur du trajet lumineux : 1 cm). (Reproduit à partir de la référence ¹⁴, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2011)

Des mesures d'absorption transitoire réalisées sur le système photocatalytique $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{Rh3}/\text{HA}^-$ ont révélé que le piégeage réducteur du $^*\text{Ru}^{\text{II}}$ par l'ascorbate, formant du $\text{Ru}^{\cdot-}$, prédomine dans le mécanisme photocatalytique et elles ont notamment permis de déterminer une cinétique de transfert d'électron entre le $\text{Ru}^{\cdot-}$ et le $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ de $1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette étude a également mis en exergue que, suite à la réduction du catalyseur par le $\text{Ru}^{\cdot-}$, une espèce $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ est générée puis elle dismute pour former l'espèce Rh^{III} initiale et du $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^0$ (Schéma 9). Cette espèce Rh^{I} peut alors se protoner pour générer une espèce Rh^{III} hydruure (*i.e.* $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{Cp}^*)(\text{bpy})]^+$), capable de réagir avec un nouveau proton pour produire du H_2 .

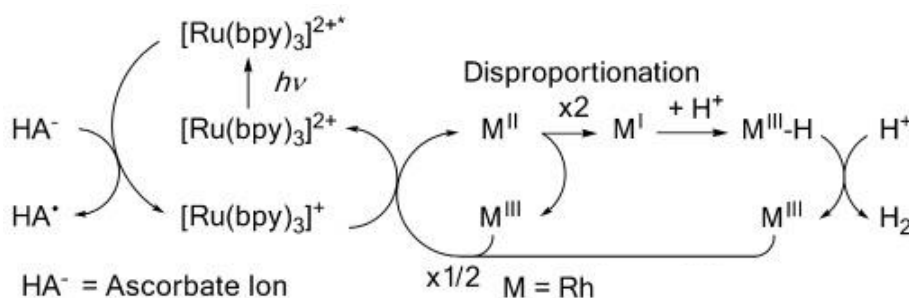


Schéma 9. Mécanisme photocatalytique du système $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}/\text{HA}^-$. (Reproduit à partir de la référence ¹⁴, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2011)

En 2013, Collomb, Fortage *et al.* de l'équipe EMPRE du Département de Chimie Moléculaire de Grenoble (DCM) ont démontré que des systèmes moléculaires à base de

catalyseurs de rhodium bis-bipyridine pouvaient être efficaces en milieu purement aqueux (sans ajout de solvant organique) pour la production photo-induite de dihydrogène.⁶⁸ Ainsi le système $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**Rh4**)/ $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ ($[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ avec $\text{dmbpy} = 4,4'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine, Schéma 8) a présenté des activités catalytiques très élevées dans l'eau sous irradiation dans le domaine du visible (400 – 700 nm) avec plus de 1 000 TON_{Cat} après 4 h et une fréquence de cycles catalytiques (TOF_{Cat}) en début de photocatalyse de 857 $\text{TON}_{\text{Cat}}/\text{h}$ (Figure 4).

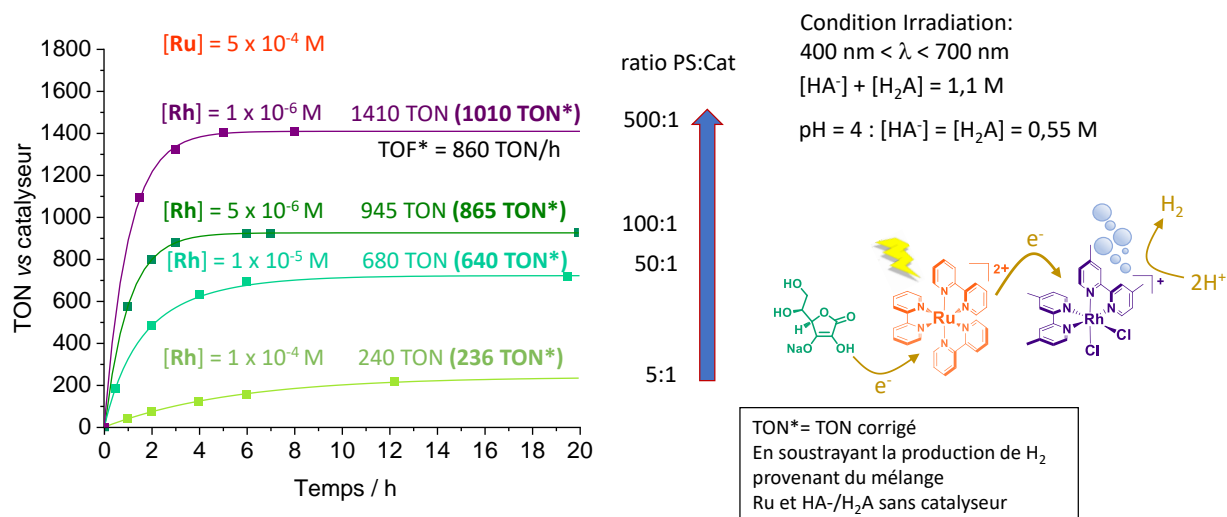


Figure 4. Production photocatalytique de H_2 (TON_{Cat}) en fonction du temps à partir d'une solution aqueuse (5 mL) à pH 4,0 sous irradiation visible (400 - 700 nm) contenant le DS NaHA (0,55 M) et H_2A (0,55 M) en présence du photosensibilisateur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (5×10^{-4} M) et du catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ à différentes concentrations (de 1×10^{-4} à 1×10^{-6} M).

Des études menées par spectroscopie d'absorption transitoire ont démontré la prédominance d'un piégeage réducteur du $^*\text{Ru}^{\text{II}}$ par le DS HA^- , générant l'espèce réduite $\text{Ru}^{\cdot-}$ avec une signature spectrale caractéristique à 510 nm (Figure 5). Le $\text{Ru}^{\cdot-}$ est alors capable de réduire à son tour le catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ en $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$. La cinétique de transfert d'électron entre le $\text{Ru}^{\cdot-}$ et le catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ($1,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) s'avère être assez proche de celle obtenue par Fukuzumi ($1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) entre le $\text{Ru}^{\cdot-}$ et le catalyseur $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$.⁷³ Cette forme réduite du catalyseur peut ainsi réagir avec les protons présents en solution pour former l'hydrure $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, qui est l'espèce active pour la production de H_2 .

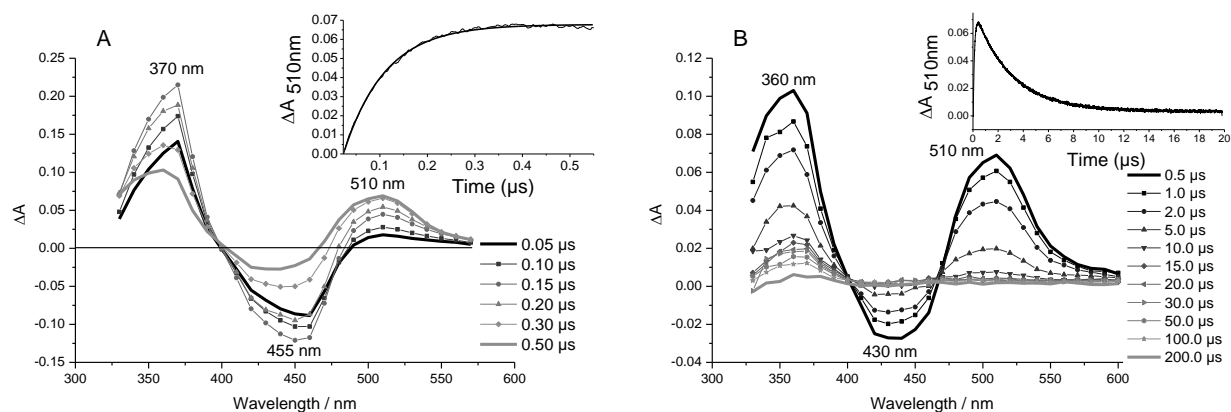


Figure 5. Spectres d'absorption transitoire après une excitation au laser d'une solution désoxygénée à pH 4,0 contenant du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1×10^{-4} M), du $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (2×10^{-4} M), H_2A (0,55 M) et NaHA (0,55 M) dans des gammes de temps 50 - 500 ns (A) et 500 ns - 200 μs (B). Les encarts de (A) et (B) sont respectivement les profils de croissance et de déclin dans le temps de l'absorbance à 510 nm due à l'espèce $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$ (*i.e.* $\text{Ru}^{\cdot-}$) présente en solution. (Reproduit à partir de la référence ⁶⁸, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2013)

Une étude théorique a également été réalisée afin de déterminer les différents chemins réactionnels possibles pour la production de dihydrogène et de comprendre pourquoi ce système photocatalytique est aussi efficace dans l'eau.⁷⁴ Dans cette étude, la sphère de coordination des différents intermédiaires possibles du catalyseur de rhodium et le mécanisme de production de H_2 ont été étudiés par DFT/B3LYP et les chemins réactionnels les plus probables ont été proposés. Les calculs sont en accord avec une première étape qui correspond à un piégeage réducteur du $^*\text{Ru}^{\text{II}}$ par le DS HA^- et que la forme réduite ainsi générée, le $\text{Ru}^{\cdot-}$, est en mesure de réduire le catalyseur initial de rhodium(III) en l'espèce plan-carré $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ (Figure 6, étapes 1 - 4). Suite à cette réduction, le catalyseur Rh^{I} réagit avec un proton pour former l'hydrure $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})$) qui adopte préférentiellement une géométrie octaédrique hexacoordinée (Figure 6, étape 5a). L'étude par DFT indique que le dihydrogène est préférentiellement généré *via* une réaction hétérolytique entre l'hydrure $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})$ et H_3O^+ (Figure 6, étape 6a), un mécanisme homolytique entre deux espèces $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})$ étant clairement défavorisé d'un point de vue thermodynamique. En parallèle à ce mécanisme, la réduction de l'hydrure $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})$ par le $\text{Ru}^{\cdot-}$ en un hydrure pentacoordiné, $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{H})(\text{dmbpy})_2]^+$, est également possible (Figure 6, étape 5b). Les calculs DFT suggèrent que la production de H_2 , par le biais de cette espèce hydrure $\text{Rh}^{\text{II}}(\text{H})$, est thermodynamiquement très favorable *via* les deux voies réactionnelles hétérolytiques et homolytiques (Figure 6, étapes 6c - 6d), confirmant par la même occasion la grande réactivité de cet hydrure qui est capable de générer facilement du dihydrogène.

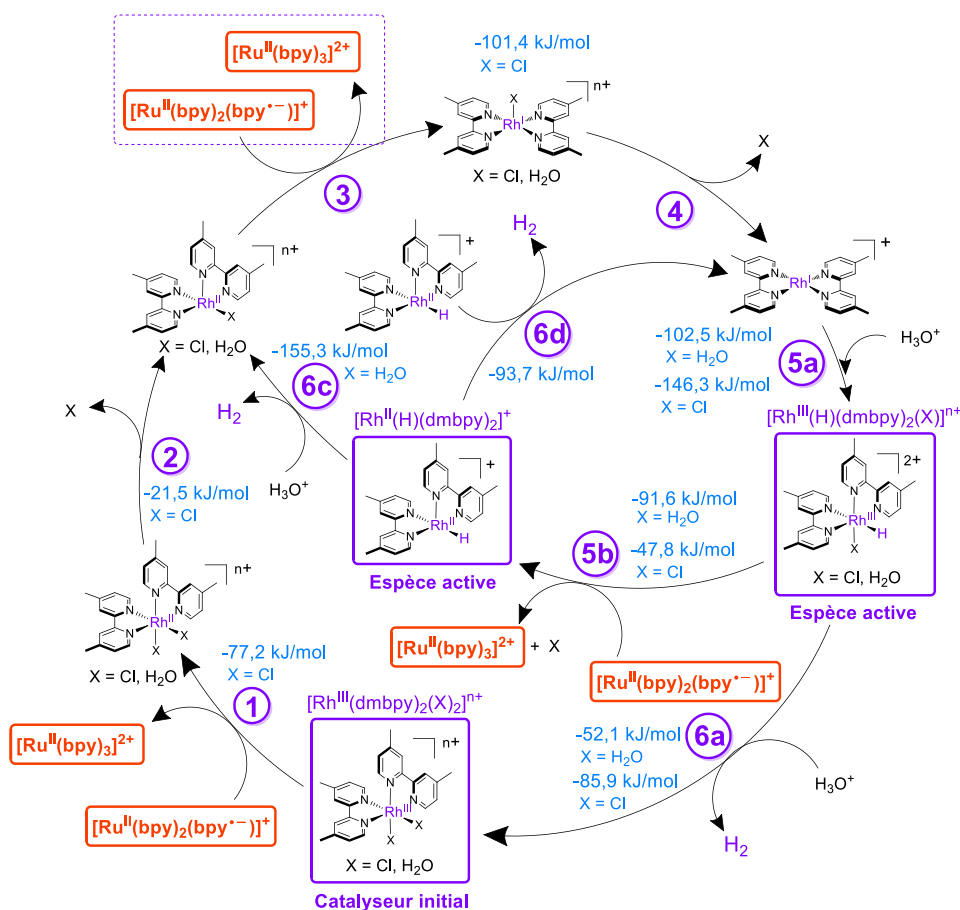


Figure 6. Cycle photocatalytique proposé à partir de calculs DFT pour la production de H_2 dans l'eau avec le système $[Ru(bpy)_3]^{2+}/[Rh(dmbpy)_2Cl_2]^+/HA^-/H_2A$. (Reproduit à partir de la référence ⁷⁴, avec la permission de la Royal Society of Chemistry, copyright 2015)

En 2014, l'équipe EMPRE a poursuivi l'étude sur le catalyseur de $[Rh^{III}(dmbpy)_2Cl_2]Cl$ en développant une triade inédite (**Rh5**, Schéma 8) de type $\{[Ru(bpy)_2(L1)]_2RhCl_2\}^{5+}$ ($L1=1,2\text{-bis}[4\text{-}(4'\text{-méthyl-}2,2'\text{-bipyridinyl})\text{éthane}]$) qui associe le catalyseur $[Rh^{III}(dmbpy)_2Cl_2]Cl$ à deux photosensibilisateurs $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ via deux ligands pontants éthyle.⁷⁵ Cette triade était en 2014 le photocatalyseur le plus efficace fonctionnant dans un milieu purement aqueux pour la production photo-induite de H_2 . De plus, cette architecture moléculaire de type triade (Schéma 8) montre une stabilité et une activité catalytique bien supérieure à celle d'un simple mélange des deux constituants PS et Cat en concentrations équivalentes. La triade Ru-Rh-Ru (**Rh5**) en présence du DS HA^-/H_2A sous irradiation lumineuse (400 – 700 nm) réalise plus de 400 TON_{Cat} dans l'eau à pH 4,0 à la concentration de $5 \times 10^{-6} \text{ M}$, contre 75 TON_{Cat} avec le simple mélange PS/Cat à concentration équivalente ($[Ru] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ et $[Rh] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$). Le pont n'étant pas conjugué, il permet au sein de cette triade de conserver les propriétés électroniques de chaque sous-unité PS et Cat intactes. De ce fait, le bénéfice observé pour l'activité photocatalytique peut seulement être attribué au

lien covalent qui les unit et qui permet de les maintenir proches les uns des autres et de promouvoir par conséquent des transferts d'électrons photo-induits plus rapides en s'affranchissant des problèmes de diffusion. Cette stratégie qui consiste à lier de façon covalente et non conjuguée PS et Cat devrait être une approche très intéressante pour développer de nouveaux photocatalyseurs à la fois robustes et efficaces pour la production de dihydrogène dans l'eau.

Le groupe de Brewer et Moore a développé en 2016 une triade analogue Ru-Rh-Ru relativement efficace en milieu aqueux (**Rh6**, Schéma 8) de type $K_3\{((SO_3Ph)_2phen)_2Ru(dpp)\}_2RhCl_2$.⁷⁶ Cette triade présente des ligands phénanthroline avec des fonctions sulfonate sur les unités Ru, qui assurent une bonne solubilité dans l'eau (*i.e.* $(SO_3Ph)_2phen = 4,7$ -diphényl-1,10-phénanthroline 4',4''-disulfonate) et des ligands pontants de type bis-pyridyl-pyrazine (*i.e.* $dpp = 2,3$ -bis(2-pyridyl)pyrazine), qui relient de façon covalente et conjuguée les photosensibilisateurs de ruthénium et le catalyseur de rhodium. Cette triade a montré une activité photocatalytique de 130 TON_{Cat} dans l'eau à pH 4,0 en présence d'ascorbate HA^- et après 18 h d'irradiation à 470 nm (LED). L'étude des propriétés photophysiques de cette triade couplée à une étude électrochimique révèle qu'un transfert d'électron photo-induit avec une constante cinétique significative de $1,6 \times 10^7 s^{-1}$ se produit entre l'état excité 3MLCT d'un des deux PSs de ruthénium de la triade vers l'unité catalytique de rhodium, formant un état à charges séparées 3MMCT (Metal-to-Metal Charge Transfer) qui présente une espèce rhodium(I), directement impliquée dans la formation de l'espèce hydrure $Rh^{III}-H$, responsable de la production de H_2 . De plus, en présence d'ascorbate, un transfert d'électron efficace du DS vers le PS de Ru de la triade se produit avec une constante cinétique très élevée de $2,9 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$, ce qui correspond à une cinétique de pseudo-premier ordre de $3,2 \times 10^9 s^{-1}$ en considérant une concentration en HA^- de 1,1 M. L'espèce Ru^* , qui est ainsi générée au sein de la triade par le piégeage réducteur du PS par le DS HA^- , est alors elle aussi en mesure de réduire l'unité Rh(III) en Rh(I). Le groupe de Brewer a ainsi démontré qu'il est également possible obtenir un photocatalyseur relativement actif en milieu purement aqueux vis-à-vis de la réaction de réduction des protons en H_2 en utilisant un pont covalent et hautement conjugué entre PS et Cat.

V. Systèmes photocatalytiques opérant en milieu aqueux et associant un photosensibilisateur de ruthénium polypyridinique à un catalyseur moléculaire de cobalt à ligands tétra- et penta-aza-macrocycliques

Nous nous limiterons dans cette section aux systèmes moléculaires photocatalytiques opérant en milieu purement aqueux associant le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ aux catalyseurs de cobalt à ligands tétra- et penta-aza-macrocycliques, le $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (CR14 = 2,12-diméthyl-3,7,11,17-tétra-aza-bicyclo(11.3.1)-hepta-deca-1(17),2,11,13,15-penta-ène) et le $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (CR15 = 2,13-diméthyl-3,6,9,12,18-penta-aza-bicyclo(12.3.1)octa-deca-1(18),2,12,14,16-penta-ène) (Schéma 6). Comme cela a été évoqué dans les sections précédentes, le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a été combiné à un grand nombre de catalyseurs moléculaires pour la réduction photocatalytique des protons en H_2 et nous nous restreindrons ici à un seul type de système photocatalytique du fait qu'il sera présenté dans le Chapitre 3 l'étude d'un système photocatalytique efficace en milieu purement aqueux et combinant le PS de ruthénium tris-diphényl sulfonate-phénanthroline au $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$. (Prière ici d'être longanime et de ne point me morigéner vis-à-vis de l'emploi récurrent du terme « photocatalytique » qui est loin d'être superfétatoire dans la phrase précédente.)

L'équipe EMPRE a réalisé en 2013 une avancée significative dans ce domaine en employant le $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ comme catalyseur qui s'est révélé encore plus actif et plus stable dans l'eau que les catalyseurs de rhodium évoqués plus haut (voir Section V). Ce catalyseur, associé au $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et au DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, présente plus de 1 000 TON_{Cat} dans l'eau à pH 4,0 et produit plus de 12 mL de H_2 après 21 h d'irradiation (Figure 7(A)).⁴⁷ L'espèce de cobalt impliquée initialement dans la catalyse est en fait une espèce cobalt(II) (*i.e.* $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n = 1$ ou 2)) générée *in situ* par le biais d'une réduction monoélectronique du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ par le DS HA^- , suivie de l'échange des ligands chlorure par des molécules de solvant. L'efficacité de ce catalyseur a été comparée dans les mêmes conditions expérimentales à celle de trois autres catalyseurs connus pour fonctionner dans l'eau, à savoir la cobaloxime $[\text{Co}\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}\text{Br}_2]$ ($\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\} = \text{N}^2, \text{N}^{2'}\text{-propanediylbis(2,3-butanedione 2-imine 3-oxime)}$), le complexe de cobalt tris-bipyridine $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ et le catalyseur de rhodium $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (Figure 7(B)). Cette étude comparative montre que le catalyseur de rhodium, bien qu'à base de métal noble, est plus de trois fois moins actif que le $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ et que le $[\text{Co}\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}\text{Br}_2]$ et le $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ produisent respectivement 120 et 210 fois moins de H_2 que le $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$.

Les meilleures performances photocatalytiques du système $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ ont été reliées à la plus grande stabilité de l'espèce Co^{I} qui est impliquée dans la catalyse de réduction des protons, la stabilité du Co^{I} étant corrélée à l'effet macrocyclique du ligand CR14. **Ce complexe de cobalt est encore aujourd'hui considéré comme l'un des catalyseurs à base de métaux non nobles les plus performants dans l'eau.**

Le groupe d'Artero a également réalisé une étude comparative des propriétés catalytiques du $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ avec celles de catalyseurs moléculaires de type cobaloxime, un complexe de nickel pyridine-thiolate, des complexes de platine ou un dimère de fer (mime de l'hydrogénase $[\text{Fe}-\text{Fe}]$), connus comme étant des catalyseurs actifs dans l'eau pour la réduction des protons en H_2 .⁵¹ En milieu aqueux acide (pH 4,5) et combiné au $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et au couple $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, le complexe $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ s'est révélé être encore une fois le plus actif de la série des catalyseurs étudiés.

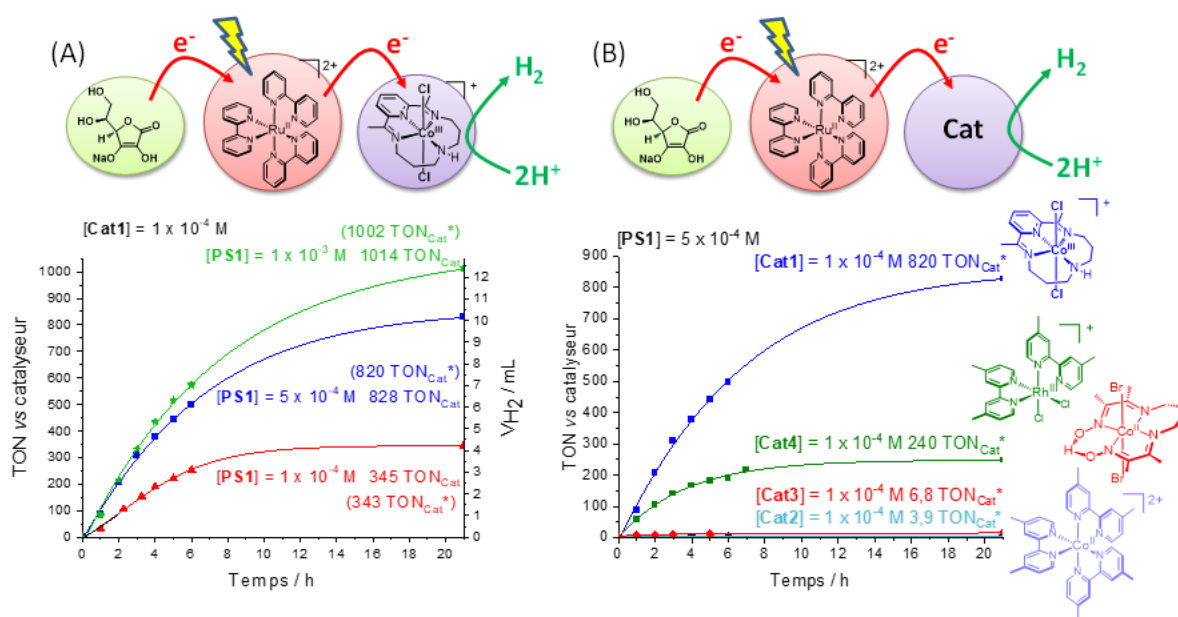


Figure 7. Production photocatalytique de H_2 (TON_{Cat} , V_{H_2}) en fonction du temps à partir d'une solution aqueuse (5 mL) à pH 4,0 sous irradiation visible (400 - 700 nm) contenant le DS NaHA (0,55 M) et H_2A (0,55 M) (A) en présence de $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (1×10^{-4} M) et de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à différentes concentrations (de 1×10^{-4} M à 1×10^{-3} M) et (B) en présence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (5×10^{-4} M) et du catalyseur approprié (1×10^{-4} M) : $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (**Cat 1**), $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ (**Cat 2**), $[\text{Co}\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\}\text{Br}_2]$ (**Cat 3**) et $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**Cat 4**).

Les propriétés électroniques du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{X})_2]^{n+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ ou H_2O) sont notoires en solvant organique et présentent trois processus redox monoélectroniques réversibles (Figure 8). Si le premier est clairement un processus centré sur le métal $\text{Co}^{\text{III/II}}$, les deux suivants sont attribués formellement aux couples redox " $\text{Co}^{\text{II/I}}$ " et " $\text{Co}^{\text{I/0}}$ " ($\text{Co}^{\text{I/0}}$ non montré dans la

Figure 8), ces derniers pouvant être des réductions centrées soit sur le métal soit sur le ligand puisque ce ligand pyridinediimine est redox actif et peut être potentiellement réduit deux fois. Au cours de cette étude, la forme réduite du catalyseur “Co^I” a été quantitativement générée dans le solvant CH₃CN et s’est avérée stable plusieurs semaines en solution sous atmosphère inerte, permettant de ce fait sa caractérisation spectroscopique (Figure 8).⁴⁷ Cette espèce a été très récemment isolée par le groupe de Peters et sa structure résolue par diffraction des rayons X a révélé un complexe pentacoordiné à géométrie pyramidale plan-carré [Co(CR14)(CH₃CN)]⁺.⁷⁷ De plus, ce groupe a complété cette étude expérimentale par des calculs théoriques (*i.e.* DFT) qui ont suggéré que la forme “Co^I” à l’état solide peut se décrire comme étant un ion Co^{II} bas spin couplé de façon antiferromagnétique à un radical anion localisé sur le ligand CR14 (*i.e.* [Co^{II}(CR14⁻)]⁺). Déterminer la véritable nature de la forme biréduite “Co^I” est primordial, car c’est une espèce clé pour l’activité catalytique de ce complexe qui peut se protoner en milieu acide afin de générer un intermédiaire hydrure Co^{III}-H, qui est l’espèce active pour la production de H₂.

Par ailleurs, des mesures électrochimiques réalisées par le groupe de Collomb sur le complexe [Co^{III}(CR14)(H₂O)₂]³⁺ en solution aqueuse et acide ont mis en évidence de forts courants catalytiques à un potentiel légèrement plus négatif que celui du couple “Co^{III/I}”, alors que l’effet catalytique détecté pour le processus “Co^{III/I}” demeure bien moins intense (Figure 8).⁴⁷ Bien que l’interprétation des données électrochimiques obtenues dans l’eau pour de tels complexes ne soit pas triviale, ceci semble indiquer que l’espèce triplement réduite “Co⁰” pourrait être également impliquée dans la production électro- et photo-induite de H₂.

Dans ce contexte, une étude théorique (DFT) a été réalisée par l’équipe EMPRE en partenariat avec le Prof. Thomas (groupe CIRE du DCM) sur les propriétés électroniques de ces complexes de cobalt macrocycliques à l’état Co^{III}, mais aussi à ses plus bas degrés d’oxydation Co^{II} et Co^I.⁴⁸ L’étude théorique suggère qu’à l’état Co^{II} une géométrie octaédrique avec deux ligands aquo en position axiale ([Co^{II}(CR14)(H₂O)₂]²⁺) semble plus favorable qu’une géométrie pyramidale à plan-carré ([Co^{II}(CR14)(H₂O)]²⁺). Pour l’espèce monocationique “Co^I”, deux configurations sont quasi isoénergétiques et peuvent coexister en solvant organique (CH₃CN) : une configuration dite open-shell [Co^{II}(CR14⁻)(CH₃CN)]⁺ et une configuration dite closed-shell [Co^I(CR14)(CH₃CN)]⁺. **Le fait que ces deux configurations soient potentiellement en équilibre en solution pourrait expliquer à la fois la grande stabilité du “Co^I” et les performances photocatalytiques significatives du système [Ru(bpy)₃]²⁺/[Co(CR14)Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A vis-à-vis de la production de H₂.**

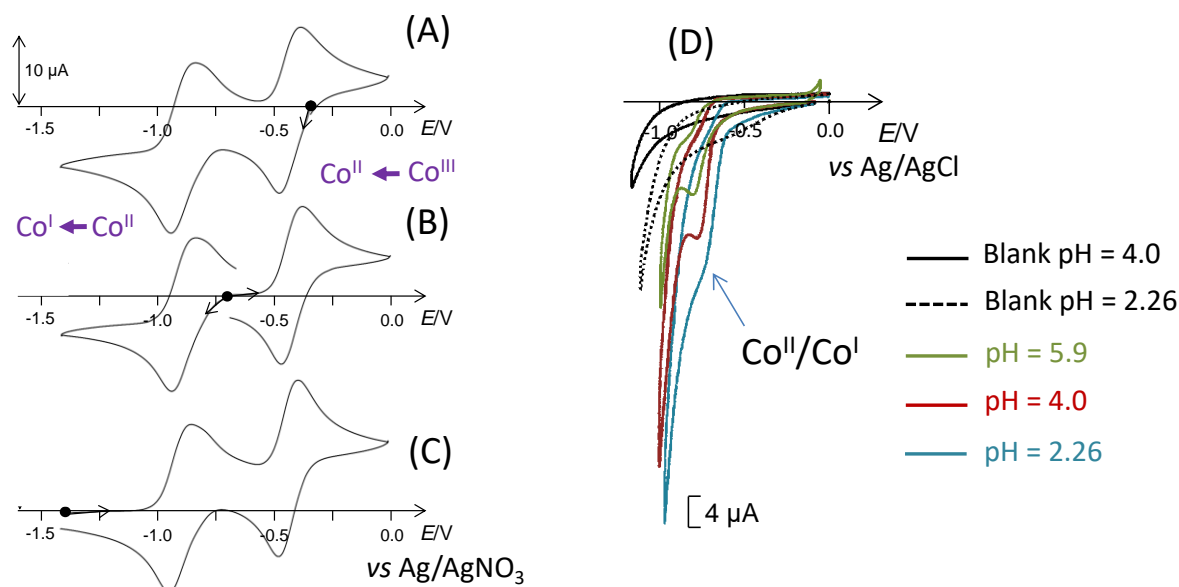


Figure 8. Voltammogrammes cycliques dans CH_3CN (Bu_4NClO_4 à 0,1 M) du catalyseur $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (1 mM) (A), après deux réductions exhaustives successives à -0,69 V (B) et -1,10 V *vs* Ag/AgNO_3 (C), menant respectivement aux états Co^{II} et Co^{I} . (D) Voltammogrammes cycliques du catalyseur $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (1 mM) dans l'eau contenant $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (concentration totale 1,1 M) à différents pH (5,9 ; 4,0 ; 2,26) et sans catalyseur à pH 4,0 et 2,26. L'électrode de travail est en carbone vitreux ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ dans CH_3CN et 50 mV s^{-1} dans l'eau) et les potentiels sont référencés *versus* Ag/AgNO_3 (0,01 M) dans CH_3CN et Ag/AgCl (3,0 M KCl) dans l'eau. (Reproduit à partir de la référence ⁴⁷, avec la permission de la Royal Society of Chemistry, copyright 2013)

Par ailleurs, comme observé avec le catalyseur **Rh4** (Figure 4), les valeurs de TON_{Cat} sont fortement dépendantes de la concentration en catalyseur et en donneur d'électron sacrificiel (HA^-). Plus de 1 100 TON_{Cat} ont pu être ainsi obtenus à des concentrations en catalyseur et en donneur d'électron sacrificiel respectivement de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ et 0,55 M. Les performances catalytiques de l'analogue au nickel (*i.e.* $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]$) ont également été évaluées dans l'eau à pH 4,0 en présence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et du couple $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ et se sont avérées quasi nulles.

L'excellente activité catalytique du $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ pour la production de H_2 a incité l'équipe EMPRE à étudier d'autres membres de cette famille de complexes qui contiennent le motif « pyridine-imine », qui semble responsable à la fois de la stabilité et des bonnes performances de ce catalyseur de cobalt. Cette équipe a évalué pour la première fois les performances du complexe de cobalt penta-aza-macrocyclique $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ comprenant un macrocycle plus grand par l'introduction d'un groupe -NH- supplémentaire (Figure 9) ainsi que celles des analogues au fer, au manganèse et au zinc (*i.e.* $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CR15})\text{Cl}_2]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ et $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR15})\text{Cl}]^+$).⁵²

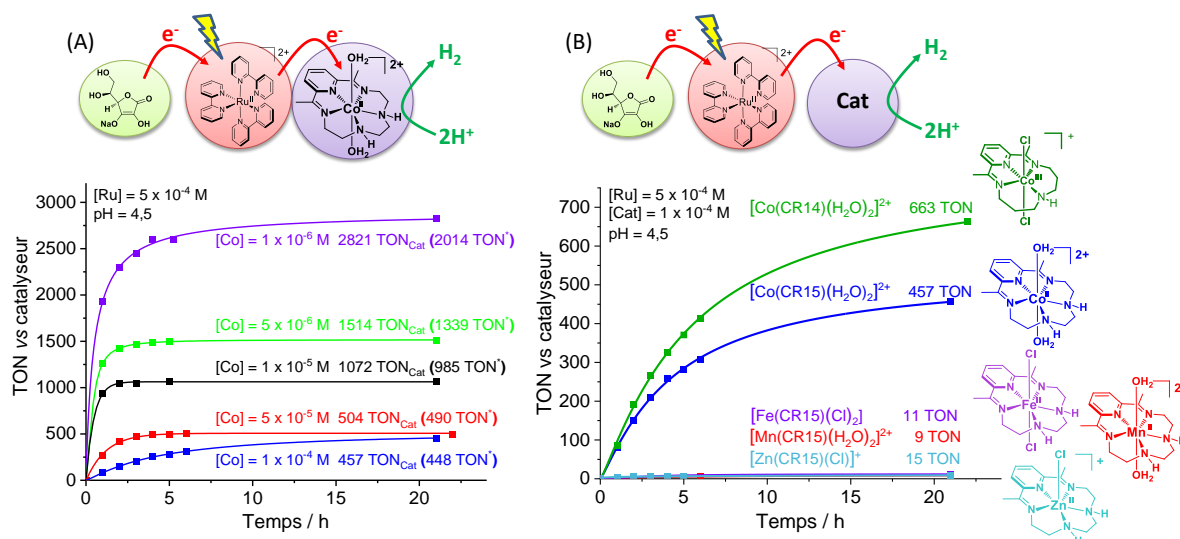
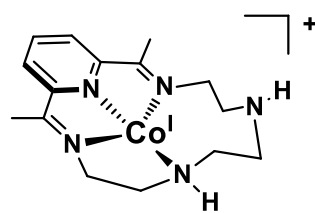


Figure 9. Production photocatalytique de H₂ (TON_{Cat}) en fonction du temps à partir d'une solution aqueuse (5 mL) à pH 4,5 sous irradiation visible (400 - 700 nm) contenant le DS NaHA/H₂A (concentration totale 1,1 M) (A) en présence de [Ru(bpy)₃]²⁺ (5 × 10⁻⁴ M) et de [Co(CR15)(H₂O)₂]²⁺ à différentes concentrations (de 1 × 10⁻⁴ M à 1 × 10⁻⁶ M) et (B) en présence de [Ru(bpy)₃]²⁺ (5 × 10⁻⁴ M) et du catalyseur approprié (1 × 10⁻⁴ M) : [Co(CR14)Cl₂]⁺, [Co(CR15)(H₂O)₂]²⁺, [Fe(CR15)(Cl)₂], [Mn(CR15)(H₂O)₂]²⁺ et [Zn(CR15)Cl]⁺.

A noter que les dérivés de cobalt et de fer ont été rapportés par le groupe du Prof. Marc Robert en 2015 comme étant des catalyseurs actifs pour la réduction du CO₂.⁷⁸ L'activité catalytique de ces quatre complexes à ligand CR15 a été évaluée en présence du [Ru(bpy)₃]²⁺ et du couple HA⁻/H₂A en solution aqueuse (Figure 9). **Le système photocatalytique avec le dérivé [Co^{II}(CR15)(H₂O)₂]²⁺ présente un nombre de cycle catalytique supérieur à 450 TON_{Cat} (pour une concentration de 1 × 10⁻⁴ M) et une stabilité de plus de 20 heures, alors que ceux comportant les dérivés Fe, Mn et Zn sont quasi inactifs.**

L'étude de l'état Co^I du catalyseur [Co(CR15)(H₂O)₂]²⁺ par électrochimie, RMN et spectroscopie d'absorption ainsi que les calculs DFT suggèrent qu'une amine secondaire du ligand CR15 initialement coordonnée au métal est libérée dans cet état d'oxydation et pourrait jouer le rôle de relais de protons lors de la catalyse, ce qui pourrait expliquer ses performances



catalytiques très élevées. Toutefois, l'activité catalytique du [Co(CR15)(H₂O)₂]²⁺ demeure sensiblement plus faible que celle du [Co(CR14)Cl₂]⁺. En fait, bien que l'amine pendante puisse être un relais de proton et accélérer la catalyse, un autre facteur peut contrebalancer cet effet. Ce facteur peut provenir de l'augmentation de la taille du ligand avec cette amine pendante qui rend le macrocycle plus flexible et fragilise le catalyseur notamment à l'état Co^I en milieu aqueux et acide.

VI. Systèmes photocatalytiques hybrides combinant des quantum dots sans cadmium à des catalyseurs moléculaires opérant en milieu aqueux et hydro-organique

Comme évoqué en Section III.2, une approche très prometteuse récemment explorée dans la littérature est de remplacer les photosensibilisateurs moléculaires par des « quantum dots » (QDs) de type semi-conducteur (appelés aussi « nanocristaux »). Ces QDs possèdent une plus grande photostabilité que les PSs moléculaires, des bandes d'absorption couvrant une large gamme spectrale, des coefficients d'absorption élevés et des propriétés optiques et électroniques ajustables en fonction de la taille des nanocristaux et de leur composition chimique.⁷⁹ Quelques exemples de systèmes photocatalytiques « hybrides » pour la production de H₂, mêlant des QDs et des catalyseurs moléculaires à base d'éléments abondants comme du Fe, du Co ou encore du Ni, ont émergé dès 2011 avec les travaux du groupe de Wu³⁰ et utilisent pour la grande majorité des QDs comportant du cadmium comme du CdS, du CdSe ou bien du CdTe. Certains systèmes photocatalytiques hybrides reportés par le groupe d'Eisenberg ont notamment montré des performances très élevées avec de plus de 300 000 TON_{Cat} en milieu aqueux en associant du CdSe avec des catalyseurs moléculaires à base de nickel comme le complexe Ni-DHLA (DHLA = acide dihydrolipoïque)⁸⁰ ou le complexe Ni(mpo)₂ (mpo = 2-mercaptopyridine-N-oxide)⁶⁰ en présence d'acide ascorbique.

Bien que les performances photocatalytiques des « systèmes hybrides » de la littérature soient très prometteuses dans l'eau avec une stabilité considérablement supérieure à celle des systèmes « tout moléculaire », la grande majorité utilise des **QDs comportant des éléments lourds et toxiques comme le cadmium (e.g. CdS, CdSe et CdTe), non compatibles avec une production durable de dihydrogène.** Pour répondre à cette exigence, un certain nombre de groupes de recherche se sont intéressés depuis 2012 à concevoir des systèmes photocatalytiques hybrides associant des QDs sans cadmium à des catalyseurs moléculaires. Les performances de ces systèmes photocatalytiques hybrides sans éléments toxiques sont listées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Le premier système photocatalytique de ce type pour la production de H₂ a été publié par le groupe de Li en 2012. Ce système associe un QD de type ZnS avec un complexe fer-fer comportant des ponts aminothiophénol, (*i.e.* [(μ-SPh-4-NH₂)₂Fe₂(CO)₆], Schéma 10) comme catalyseur, en présence d'acide ascorbique comme DS.³²

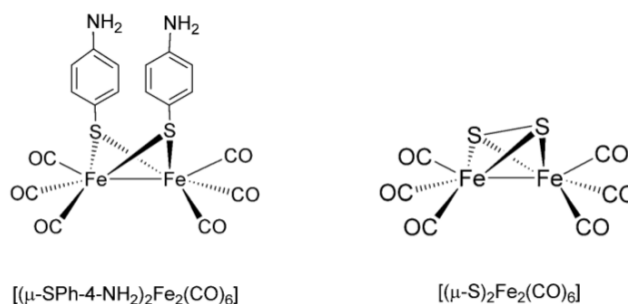


Schéma 10. Complexes de type dimère de fer étudiés par le groupe de Li. (Reproduit à partir de la référence ³², avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2012)

Le catalyseur a été adsorbé à la surface du QD de ZnS formant ainsi un photocatalyseur. Le coefficient d'adsorption de ce catalyseur sur le QD de ZnS, calculé en utilisant l'équation d'adsorption de Freundlich, est de 0,81. Les auteurs ont également essayé d'adsorber le complexe équivalent $[(\mu\text{-S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ (Schéma 10) qui possède de simples ponts disulfures, mais ce dernier s'adsorbe peu sur le QD avec un coefficient d'adsorption bien inférieur de 0,11. Ceci montre l'importance des groupements amine lors de l'adsorption du catalyseur sur le ZnS.

La bande de conduction du ZnS est corrélée à un potentiel redox de $-1,85\text{ V vs ENH}$, et la première vague de réduction du $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ en $\text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}}$ est à $-1,07\text{ V}$. En première approximation, le transfert d'électron photo-induit du ZnS vers le catalyseur de fer est donc thermodynamiquement favorable avec une valeur d'enthalpie libre (ΔG°) de $-0,78\text{ eV}$, autrement dit le QD excité peut aisément réduire le catalyseur. Ce système hydride ZnS- $[(\mu\text{-SPH-4-NH}_2)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]/\text{HA}^-$ est efficace dans le mélange DMF/H₂O (9:1) pour la production de H₂ avec 2 607 TON_{Cat} obtenus après 38 h d'irradiation et une valeur de TOF_{Cat} sur la première heure d'irradiation de 100 h⁻¹ (Figure 10). Ceci représentait à ce moment les meilleures performances photocatalytiques pour un système utilisant un catalyseur de type $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$, que ce soit au niveau de la stabilité du catalyseur ou de l'efficacité de production de H₂. Plusieurs DSs ont également été testés, tels que la TEA, la TEOA, l'acide acétique, l'acide lactique et l'ascorbate, et les deux derniers DSs ont donné les meilleures performances photocatalytiques, l'ascorbate restant sensiblement le meilleur. Il faut également noter que le QD de ZnS absorbe principalement dans la région de l'UV avec une bande d'émission à 357 nm, ce qui représente un frein pour des applications photocatalytiques utilisant la lumière du Soleil, dont le spectre est composé à 43 % de lumière visible (400 - 800 nm) et 52 % de rayons dans le proche infrarouge (800 - 2 500 nm), les 5 % restants étant dans le domaine de l'ultraviolet (250 - 400 nm).

Tableau 2. Performances photocatalytiques et différentes conditions de photocatalyse des systèmes hybrides pour la production photo-induite de H₂ en milieux aqueux et hydro-organique associant des QDs sans cadmium à des catalyseurs moléculaires et des donneurs d'électron sacrificiels.

QD (Conc.)	Cat (Conc.)	Ratio QD/Cat (interaction)	DS (M)	Conditions	Source d'irradiation (λ)	TON QD	TOF QD	TON Cat	TOF Cat	nH ₂ /μmol (temps)	Rdt quantiq (λ/nm) ^d	Réf
ZnS (0,2 mg/mL)	Fe ₂ S ₂ (3,9 μM)	n.d. (adsorption)	HA-/H ₂ A (8,52 × 10 ⁻²)	DMF/H ₂ O (9:1), 100 mL, pH = 4,6	Xe Lamp, 300W (n.d.)	n.d.	n.d.	2 607	100 h ⁻¹	1 017 (38 h)	2,5 % (325)	Li (2012) ³²
ZnS (2 mg/mL)	Fe ₂ S ₂ C1 ^a (4 μM)	n.d. (chimisorption)	TEOA (1,88 × 10 ⁻¹)	DMF/H ₂ O (9:1), 5 mL, pH = 11	Xe Lamp, 300W (n.d.)	n.d.	n.d.	3 400	151 h ⁻¹	68 (30 h)	n.d.	Chen (2014) ³³
ZnS (2 mg/mL)	Fe ₂ S ₂ C2 ^a (4 μM)	n.d. (physiosorption)	TEOA (1,88 × 10 ⁻¹)	DMF/H ₂ O (9:1), 5 mL, pH = 11	Xe Lamp, 300W (n.d.)	n.d.	n.d.	4 950	282 h ⁻¹	99 (30 h)	n.d.	
CQD (14,67 μM ou 3,33 mg/mL)	NiP (3,33 μM)	4,4/1	EDTA (0,1)	H ₂ O, 3 mL, pH = 6	AM 1,5G, 1 sun (λ > 300 nm)	29	41 μmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	64	41 h ⁻¹	0,64 (4 h)	2,3 % (360)	Reisner (2015) ³⁴
CQD (3,33 mg/mL)	NiP (3,33 μM)	n.d.	TCEP (0,1) + H ₂ A (0,1)	H ₂ O, 3 mL, pH = 5	AM 1,5G, 1 sun (λ > 300 nm)	n.d.	53 μmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	1 094	53	11 (24 h)	n.d.	Reisner (2016) ³⁵
CQD (3,33 mg/mL)	Cat 1 (Co) ^b (3,33 μM)	n.d.	TCEP (0,1) + H ₂ A (0,1)	H ₂ O, 3 mL, pH = 5	AM 1,5G, 1 sun (λ > 300 nm)	n.d.	7,5 μmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	141	7,5	1,4 (48 h)	n.d.	
CQD (3,33 mg/mL)	Cat 2 (Co) ^b (3,33 μM)	n.d.	TCEP (0,1) + H ₂ A (0,1)	H ₂ O, 3 mL, pH = 5	AM 1,5G, 1 sun (λ > 300 nm)	n.d.	2,6 μmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	120	2,6	1,2 (96 h)	n.d.	
CQD (3,33 mg/mL)	Cat 3 (Co) ^b (3,33 μM)	n.d.	TCEP (0,1) + H ₂ A (0,1)	H ₂ O, 3 mL, pH = 5	AM 1,5G, 1 sun (λ > 300 nm)	n.d.	1,9 μmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	56	1,9	0,6 (96 h)	n.d.	
g-N-CD (7,66 μM ou 0,17 mg/mL)	NiP (3,33 μM)	2,3/1	EDTA (0,1)	H ₂ O, 3 mL, pH = 6	AM 1,5G, 1 sun (λ > 300 nm)	244	2853,4 μmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	277	143 h ⁻¹	2,8 (4 h)	1 % (360)	Reisner (2017) ³⁶
g-N-CD (1,33 μM ou 0,033 mg/mL)	NiP (33,3 μM)	1/25	EDTA (0,1)	H ₂ O, 3 mL, pH = 6	AM 1,5G, 1 sun (λ > 300 nm)	1052	7950,4 μmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	20,7	8 h ⁻¹	2,1 (4 h)	1 % (360)	

QD (Conc.)	Cat (Conc.)	Ratio QD/Cat (interaction)	DS (M)	Conditions	Source d'irradiation (λ)	TON QD	TOF QD	TON Cat	TOF Cat	nH ₂ /μmol (temps)	Rdt quantiq (λ /nm) ^d	Réf
(AgIn) _{0,5} ZnS ₂ (10 μM)	[Co(bpy) ₃] ²⁺ (1000 μM)	1/100	HA ⁻ /H ₂ A (0,1)	Toluene/ EtOH/H ₂ O (6:3:1), 100 mL	Xe Lamp, 300W ($\lambda > 420$ nm)	1 268	276 mmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	6,34	n.d.	634 (12 h)	8,2 % (450)	Chen (2017) ³⁷
CuInS ₂ /ZnS (120 μM)	[Co(CR14)Cl ₂] ⁺ (1 μM)	120/1	HA ⁻ /H ₂ A (0,5)	H ₂ O, 5 mL, pH = 5	Xe Lamp, 150W (400 > $\lambda > 700$ nm)	160	0,21 mmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	9 450	n.d.	47 (95 h)	n.d.	Collomb (2018) ³⁸
CuInS ₂ /ZnS (106 μM)	[Co(CR14)Cl ₂] ⁺ (10 μM)	10,6/1	HA ⁻ /H ₂ A (0,5)	H ₂ O, 5 mL, pH = 5	Xe Lamp, 150W (400 > $\lambda > 700$ nm)	1 110	1,59 mmol H ₂ (gQD) ⁻¹ h ⁻¹	5 910	n.d.	295 (97 h)	n.d.	
CuInS ₂ /ZnS (110 μM)	[Co(CR14)py)Cl ₂] ⁺ C2 ^c (10 μM)	11/1	HA ⁻ /H ₂ A (0,5)	H ₂ O, 5 mL, pH = 4,5	Xe Lamp, 150W ($\lambda > 400$ nm)	247	n.d.	1 360	n.d.	68 (8 h)	2,89 % (420)	Wang (2019) ³⁹
CuInS ₂ /ZnS (110 μM)	[Co(CR14)Cl ₂] ⁺ C1 ^c (10 μM)	11/1 (chimisorption)	HA ⁻ /H ₂ A (0,5)	H ₂ O, 5 mL, pH = 4,5	Xe Lamp, 150W ($\lambda > 400$ nm)	485	n.d.	2 670	n.d.	134 (8 h)	5,84 % (420)	
CuInS ₂ /ZnS (26 μM)	[Co(CR14)py)Cl ₂] ⁺ C2 ^c (2,7 μM)	9,6/1	HA ⁻ /H ₂ A (0,5)	H ₂ O, 5 mL, pH = 4,5	Xe Lamp, 150W ($\lambda > 400$ nm)	246	n.d.	1 185	n.d.	16 (32 h)	2,89 % (420)	
CuInS ₂ /ZnS (26 μM)	[Co(CR14)Cl ₂] ⁺ C1 ^c (2,3 μM)	11,3/1 (chimisorption)	HA ⁻ /H ₂ A (0,5)	H ₂ O, 5 mL, pH = 4,5	Xe Lamp, 150W ($\lambda > 400$ nm)	800	n.d.	4 522	n.d.	52 (32 h)	5,84 % (420)	

^a Catalyseurs de dimère de fer présentés Schéma 11. ^b Catalyseurs de cobalt Cat 1, Cat 2, Cat 3 présentés Figure 15. ^c Catalyseurs de cobalt **C1** et **C2** présentés Schéma 18. ^d Rdt quantiq est le rendement quantique de génération photocatalytique de H₂ déterminé à une longueur d'onde donnée.

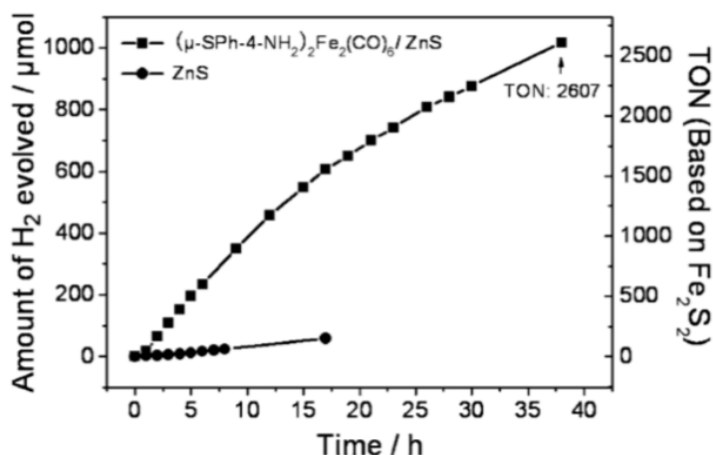


Figure 10. Evolution de la production de H₂ en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnS et du système hybride [(μ-SPh-4-NH₂)₂Fe₂(CO₆)]/ZnS en solution dans du DMF. Conditions : ZnS (0,2 g) ; [(μ-SPh-4-NH₂)₂Fe₂(CO₆)] ($3,9 \times 10^{-3}$ mM) ; acide ascorbique ($8,52 \times 10^{-2}$ M) ; H₂O/DMF (1:9, 100 mL, pH 4,6) ; lampe Xe (300 W). (Reproduit à partir de la référence ³², avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2012)

En 2014, le groupe de Chen a publié un système assez similaire utilisant également le ZnS comme QD et un catalyseur de type [Fe₂S₂] avec un ligand pontant de type dithioéthylalcoolate aniline (Schéma 11 ; catalyseurs **C1** et **C2**).³³ Le catalyseur **C1** a été chimisorbé à la surface du QD de ZnS *via* une fonction d'ancrage acide carboxylique et le catalyseur **C2** a été simplement physisorbé, formant ainsi deux nouveaux photocatalyseurs hydrides. En comparaison avec l'étude de Li en 2012, le groupe de Chen a réussi à améliorer les performances photocatalytiques du système ZnS/**C1** ou **C2** en utilisant la TEOA comme DS, atteignant 3 400 TON_{Cat} avec le Cat **C1** et 4 950 TON_{Cat} avec le Cat **C2** (Figure 11). En présence du Cat **C2**, l'activité catalytique du système hybride a été à peu de chose près doublée par rapport à celle du système du groupe de Li (Figure 10). Cependant, ce groupe utilise une concentration en ZnS dix fois plus élevée que celle utilisée par Li pour une concentration équivalente en catalyseur, ce qui va promouvoir la réduction de ce dernier, et de plus, le pH des solutions est très différent. Il est donc délicat de comparer les performances des différents systèmes en se basant sur les valeurs de TON_{Cat}.

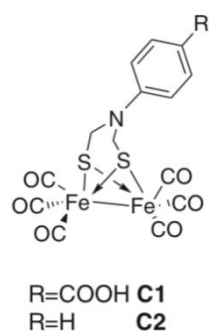


Schéma 11. Structure des mimes de sites actifs [FeFe]-hydrogénase, **C1** et **C2**, utilisés par Chen *et al.* (Reproduit à partir de la référence ³³, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2014)

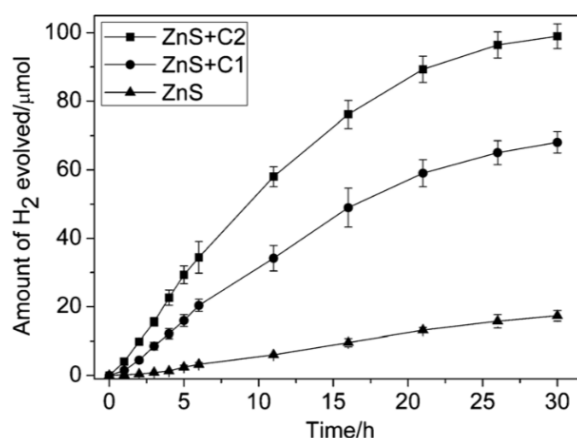


Figure 11. Evolution de la production de H₂ en fonction du temps en utilisant **C1** (4×10^{-3} mM), **C2** (4×10^{-3} mM) et du ZnS dans les conditions suivantes : ZnS (10 mg), TEOA (2,5 %, v/v) dans une solution de DMF/H₂O (9/1, 5 mL, pH 11), lampe Xe 300 W. Les barres d'erreur représentent les erreurs standard des moyennes de trois expériences indépendantes. (Reproduit à partir de la référence ³³, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2014)

Les solvants choisis étaient également les mêmes que ceux employés lors de l'étude de Li, à savoir un mélange hydro-organique DMF/H₂O (9/1), ce qui peut freiner l'application de ce système en photocatalyse pour la réduction de l'eau (*i.e.* des protons) en H₂. A noter que le système de Li en présence de TEOA dans des conditions similaires de solvant et de pH avait été peu performant.³² De plus, le quantum dot de ZnS, bien que stable et peu cher, possède une bande interdite (band gap) dite directe (3,6 eV), ce qui favorise la recombinaison des charges de la paire électron/trou à l'état excité. Il est donc nécessaire de coupler le ZnS à un cocatalyseur (*e.g.* **C1** ou **C2**) pour éloigner la charge négative de la charge positive qui est piégée dans le cœur du ZnS. Pour le mécanisme photocatalytique, les auteurs ont considéré que les piégeages oxydant et réducteur du ZnS respectivement par le catalyseur [Fe₂S₂] et le DS TEOA pouvaient se produire, même si le piégeage réducteur est favorisé dû à la forte concentration en DS en solution (Figure 12). Par ailleurs, le catalyseur **C2** semble donner de meilleures performances que le catalyseur **C1**, du fait que le piégeage oxydant du ZnS paraît plus efficace avec le Cat

C2 (48 % de la luminescence de ZnS piégée), comparé à celui avec le Cat **C1** (31 %). De plus, la fonction d'ancrage carboxylate du catalyseur **C1** coordonnée aux ions zinc de la surface du QD doit très certainement retarder la formation de zinc à valence nulle dans le cas d'un piégeage réducteur, ce qui a pour conséquence de ralentir le transfert d'électron du ZnS vers le catalyseur **C1**, expliquant *de facto* les plus faibles performances du système hybride ZnS/**C1**. Pour le cycle catalytique, les auteurs proposent que le catalyseur initial $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}]$ est réduit en $[\text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}}]$ par le ZnS réduit ou excité. L'espèce réduite $[\text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}}]$ réagit alors avec un proton pour former une espèce hydrure $[\text{HFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}]$ qui est réduite à son tour par le ZnS, donnant une espèce hydrure $[\text{HFe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}]$ très réactive vis-à-vis des protons pour libérer du H_2 et régénérer le catalyseur sous la forme initiale $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}]$ (Figure 12).

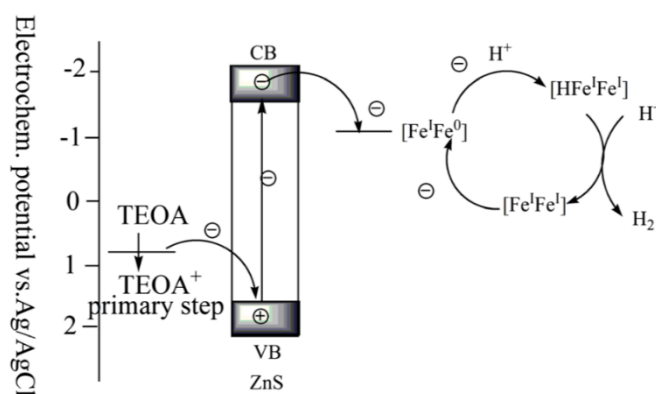


Figure 12. Mécanisme proposé pour la production photocatalytique de H_2 par les systèmes mimétiques $\text{ZnS}/[\text{Fe}_2\text{S}_2]/\text{TEOA}$. (Reproduit à partir de la référence ³³, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2014)

En 2015, le groupe de Reisner a utilisé un QD à base de carbone, appelé carbon quantum dot (CQD), peu coûteux et stable, et l'a associé à un catalyseur de nickel à ligand diphosphine (noté **NiP**, Schéma 12), un analogue du catalyseur de DuBois rendu hydrosoluble par des fonctions phosphonate.³⁴ Les auteurs ont établi que le CQD est capable de photoréduire le méthylviologène qui se réduit à $-0,45 \text{ V vs ENH}$. Ceci signifie que le CQD possède une bande de conduction associée à un potentiel de réduction inférieur à $-0,45 \text{ V vs ENH}$. Le CQD devrait donc être capable de réduire le catalyseur **NiP**, dont le potentiel du courant catalytique pour la réduction des protons en H_2 a été mesuré à $-0,48 \text{ V vs ENH}$ dans l'eau à pH 4,5. Plusieurs DSS ont été testés en conditions photocatalytiques avec le système CQD/**NiP**, tels que l'EDTA, la TEOA, l'acide ascorbique (AA) et l'acide citrique (AC), l'EDTA donnant les meilleures performances avec près de $64 \text{ TON}_{\text{Cat}}$ en 4 h d'irradiation (Figure 13).

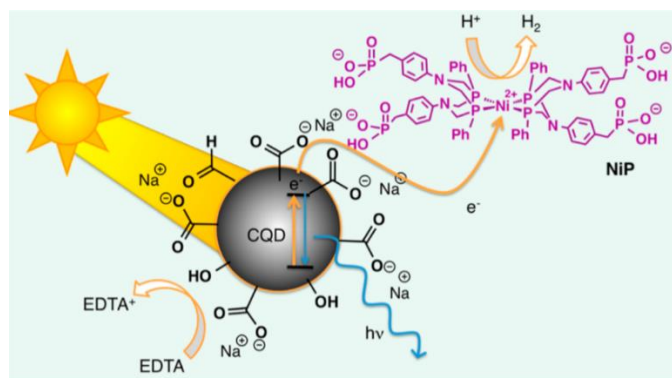


Schéma 12. Représentation de la production de H₂ solaire en utilisant le système hybride CQD-NiP. L'irradiation des CQD photoluminescents entraîne le transfert direct d'électrons photoexcités vers le catalyseur NiP avec réduction ultérieure des protons aqueux. Le donneur d'électron EDTA effectue le piégeage des trous photo-induits dans les CQDs. (Reproduit à partir de la référence ³⁴, avec la permission de l'American Chemical Society, copyright 2015)

Plusieurs pH ont également été testés (de 4 à 8) et le pH optimum pour une meilleure activité photocatalytique avec le système CQD/NiP/EDTA est de 6. La stabilité globale du système est liée à la stabilité du catalyseur qui se dégrade très rapidement au bout de 2 h en conditions photocatalytiques, l'activité de production de H₂ pouvant être rétablie en rajoutant du catalyseur quand celle-ci atteint un plateau. Les performances photocatalytiques du système CQD/NiP/EDTA montrent également une forte dépendance vis-à-vis de la longueur d'onde d'irradiation. Le système photocatalytique montre de meilleures performances (64 TON_{Cat}) sous irradiation UV-Visible ($\lambda > 300$ nm) que sous irradiation dans le visible ($\lambda > 400$ nm) avec seulement 35 TON_{Cat}.

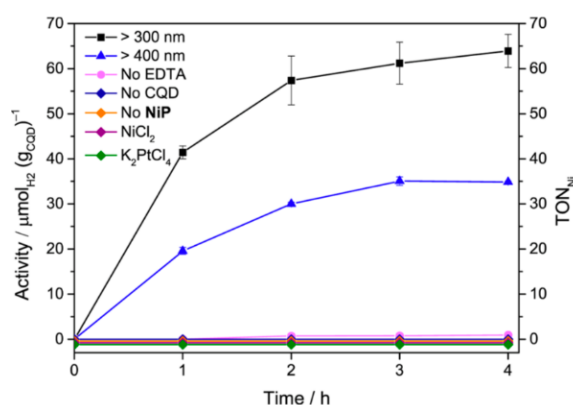


Figure 13. Génération optimisée de H₂ en utilisant du CQD (10 mg) et du NiP (10 nmol) en solution aqueuse d'EDTA (0,1 M, pH 6) sous irradiation solaire en l'absence ($\lambda > 300$ nm) et en présence d'un filtre UV ($\lambda > 400$ nm). Des expériences de contrôle sans EDTA, CQD, NiP, ainsi qu'avec des précurseurs de catalyseurs hétérogènes, NiCl₂ (30 nmol) et K₂PtCl₄ (128 nmol, 0,5 % en poids), sont également présentées. (Reproduit à partir de la référence ³⁴, avec la permission de l'American Chemical Society, copyright 2015)

Cette dépendance à la longueur d'onde d'irradiation est d'une part corrélée au fait que le CQD absorbe principalement dans l'UV avec un faible coefficient d'absorption, et d'autre part, que le catalyseur **NiP** est instable lorsqu'il est irradié avec des UV. Cette absorbance des CQDs restreinte à l'UV est une limitation à leur utilisation en photocatalyse couplée à une irradiation dans le visible.

En 2016, le groupe de Reisner a tenté de pallier le problème de stabilité du catalyseur **NiP** décrit dans l'étude précédente, afin d'augmenter les performances photocatalytiques du système CQD/**NiP**/EDTA. Pour ce faire, l'effet de la nature du DS et de ses états oxydés générés lors de la photocatalyse sur l'activité du système photocatalytique a été étudié.³⁵ En effet, pour les DSs de type amine, telles que la TEA, la TEOA et l'EDTA, les espèces radicalaires générées lors de leur oxydation se révèlent être des espèces très réactives (dites non innocentes) et peuvent induire la dégradation du catalyseur et donc réduire les performances du système photocatalytique. Pour éviter cet écueil et générer des états oxydés du DS qui soient stables et inertes vis-à-vis du système photocatalytique, le groupe de Reisner, en collaboration avec le groupe d'Alberto, a proposé d'utiliser un couple de DSs, l'ascorbate de sodium (AA) et le tris(2-carboxyéthyl)phosphine) (TCEP), afin de réduire de façon significative les formes oxydées de l'AA (Figure 14(A)). En fait, comme je l'ai déjà expliqué dans la Section III.1. de ce chapitre, l'AA en s'oxydant se transforme en acide déshydroascorbique (DHA) qui est un puits à électrons, capable de prendre des électrons aux photosensibilisateurs et catalyseurs réduits au cours de la photocatalyse, court-circuitant ainsi le cycle photocatalytique et bloquant la production de H₂. Le TCEP est ici nécessaire pour réduire le DHA en AA, et donc éviter d'accumuler le DHA en solution, la forme oxydée du TCEP (*i.e.* TCEPO) étant stable et inerte vis-à-vis des autres composants du système photocatalytique. En utilisant le couple TCEP/AA comme DS, le système CQD/**NiP** est stable près de 24 h en condition photocatalytique (sous irradiation UV-Visible) dans l'eau à pH 5,0, conduisant à 1 094 TON_{Cat} avec 3,33 μM de catalyseur (Figure 14(B)), soit des performances 17 fois plus élevées que celles obtenues avec le système CQD/**NiP**/EDTA en solution aqueuse à pH 6,0 (64 TON_{Cat}). Une telle performance photocatalytique n'avait jamais été réalisée dans l'eau avec ce catalyseur de DuBois hydrosoluble (**NiP**). En réalisant la photocatalyse avec 10 fois plus de catalyseur (33,3 μM), la stabilité du système est passée d'une journée à 5 jours, démontrant la grande stabilité des photosensibilisateurs CQDs. Trois autres catalyseurs de cobalt avec des ligands penta-pyridyle, pyrphyrine et diimine-dioxime (Figure 15), ont également été testés afin de démontrer la compatibilité des CQDs comme PSs avec d'autres catalyseurs moléculaires et notamment faire

le lien entre le niveau d'énergie de la bande de conduction du CQD et le potentiel redox auquel ces catalyseurs de réduction des protons opèrent pour générer du H₂. Cependant, les performances photocatalytiques des systèmes utilisant l'association CQD/TCEP/AA et les trois catalyseurs de cobalt se sont avérées bien inférieures (141, 120 et 56 TON_{Cat} respectivement avec les catalyseurs **1**, **2** et **3**, Figure 15) à celles obtenues avec le NiP (1 094 TON_{Cat}, Figure 15), malgré le fait que la bande de conduction du CQD possède un pouvoir réducteur (-0,55 V vs ERH (pour Electrode Réversible à Hydrogène), correspondant à -0,85 V vs ENH à pH 5,0) suffisamment fort pour pouvoir réduire les catalyseurs de cobalt (le couple redox Co^{III/I} étant à -0,67 V vs ENH pour le Cat **1**,²⁵ -0,385 V pour le Cat **2**²⁸ et -0,215 V pour le Cat **3**⁸¹). Des études sont encore nécessaires pour comprendre le mécanisme photocatalytique de ces systèmes utilisant des CQDs comme photosensibilisateurs.

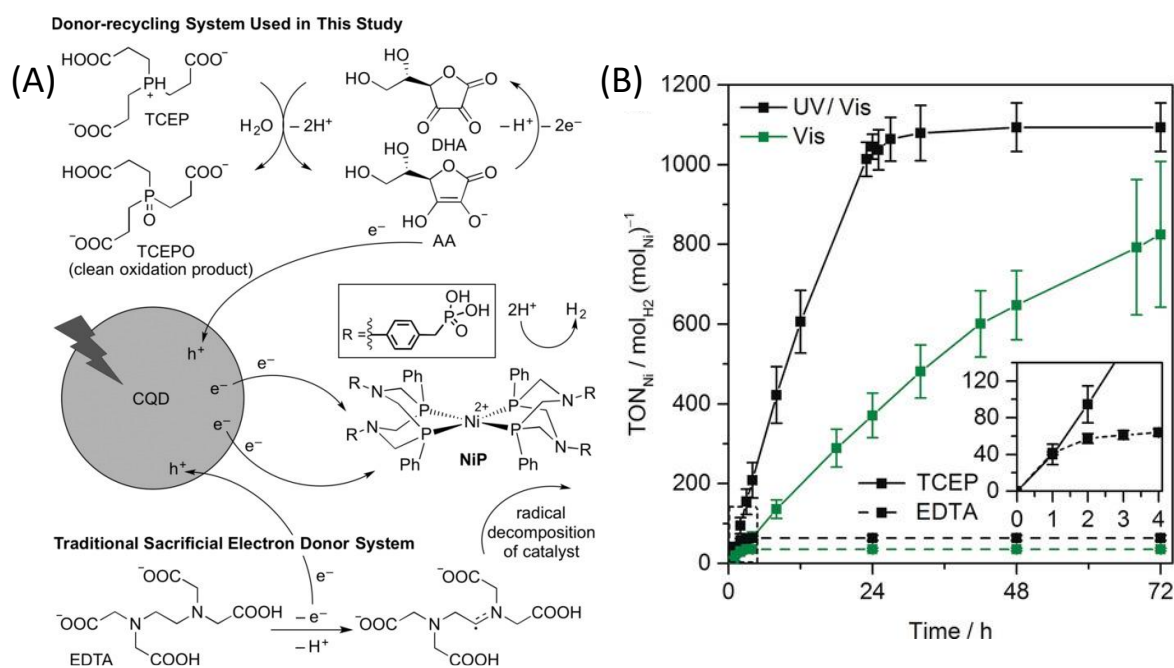


Figure 14. A) Représentation de la production photo-induite de H₂ à l'aide du système CQD/NiP. Les donneurs d'électrons, TCEP/AA ou EDTA, permettent de combler les trous photo-induits dans le CQD. L'EDTA forme des radicaux lors de son oxydation et provoque la décomposition du catalyseur et l'arrêt de la production de H₂. Le recyclage du DHA par le TCEP empêche la formation de grandes quantités de produits d'oxydation potentiellement réactifs. Les deux anions de bromure du NiP sont omis par souci de clarté. B) Production photocatalytique de H₂ en utilisant du CQD (10 mg) et du NiP (3,33 μM) dans une solution aqueuse contenant TCEP/AA (0,1 M chacun, pH 5,0, 3 mL, traits pleins) ou de l'EDTA (0,1 M, pH 6,0, 3 mL, traits en pointillés) sous irradiation par un simulateur solaire (1 sun) équipé d'un filtre laissant passer les rayons UV/Visible (λ > 300 nm, traits noirs) et visibles uniquement (λ > 400 nm, traits verts). L'encart montre les quatre premières heures d'activité. (Reproduit à partir de la référence ³⁵, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2016)

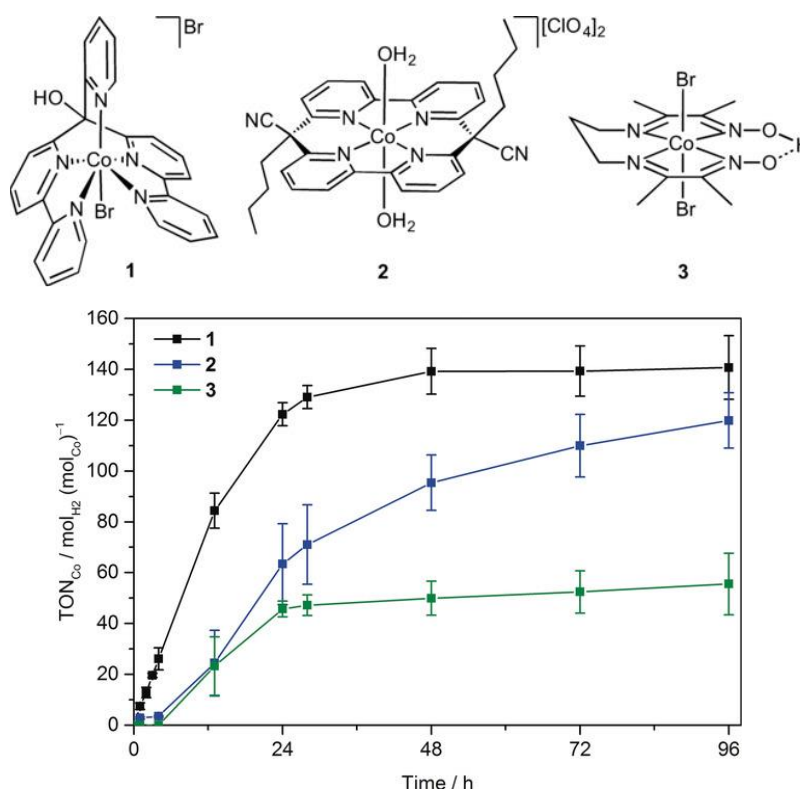


Figure 15. Génération de H₂ à l'aide du CQD (10 mg) et des catalyseurs moléculaires de cobalt **1**, **2** et **3** (3,33 μM) dans une solution aqueuse contenant du TCEP/AA (0,1 M chacun, pH 5,0, 3 mL) sous irradiation UV/Vis. (AM 1,5G, 1 sun) sous une atmosphère de N₂ (contenant 2 % de CH₄) à 25°C. Les structures chimiques des catalyseurs moléculaires de cobalt **1**, **2** et **3** sont également représentées. (Reproduit à partir de la référence ³⁵, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2016)

En 2017, Reisner et son équipe ont poursuivi leurs travaux sur les CQDs, en présence de NiP et d'EDTA, avec pour but de davantage décaler les longueurs d'onde d'absorption de ces CQDs dans le visible. Les auteurs ont pour cela modifié la structure du carbon dot (dénnoté CQD ou CD) en réalisant la graphitisation du cœur du CD (dénnoté *g*-CD) ou en dopant son cœur avec de l'azote (dénnoté *g*-N-CD) afin d'en modifier les propriétés physico-chimiques (Schéma 13).³⁶ Plus précisément, le cœur du CD est carboné, avec des défauts de surface passivés par des amines. Ces nouveaux CQDs peuvent être amorphes ou graphitiques selon la température à laquelle ils sont synthétisés. La graphitisation des CDs et N-CDs (*g*-CD et *g*-N-CD) a permis d'augmenter respectivement d'un facteur 10 et 20 l'absorption de la lumière entre 300 et 800 nm en comparaison au CD amorphe (*a*-CD) (Figure 16(a)). Cependant, le rendement quantique d'émission de ces trois CDs (*a*-CD, *g*-CD et *g*-N-CD) demeure relativement faible (< 2 %) avec des durées de vie de l'exciton (état excité) très courtes (1,4, 1,5 et 1,8 ns respectivement pour les trois CDs (*g*-N-CD, *g*-CD et *a*-CD)), rendant peu favorables les transferts d'électrons entre le CD, le DS et le Cat.

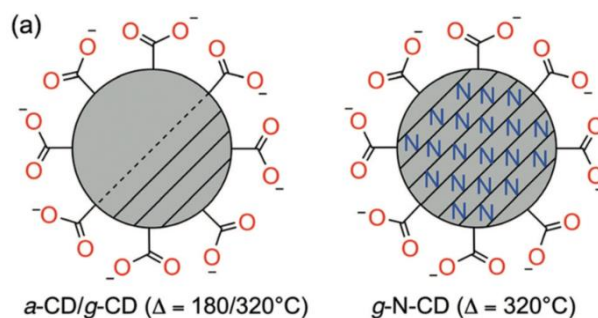


Schéma 13. Représentation des structures de CDs utilisés par Reisner *et al.* (Reproduit à partir de la référence ³⁶, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2017)

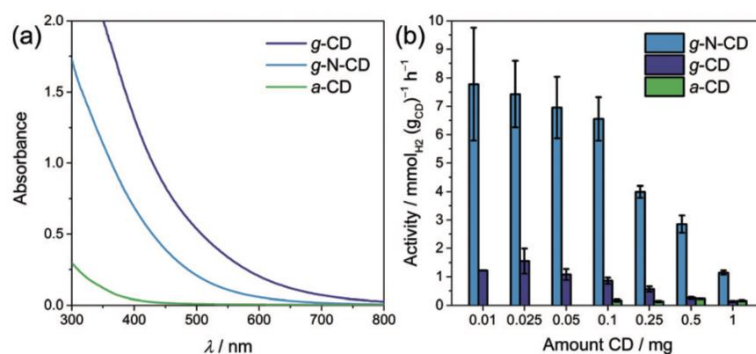


Figure 16. a) Spectres d'absorption UV-Visible de $g\text{-N-CD}$, $g\text{-CD}$ et $a\text{-CD}$ (0,1 mg mL⁻¹ dans H₂O). b) Photogénération de H₂ en utilisant diverses quantités de CD (0,01 - 1 mg) et 3,33 μM de NiP dans une solution aqueuse d'EDTA (0,1 M, pH 6,0, 3 mL) sous irradiation solaire simulée (AM 1.5G, 100 mW cm⁻²) à 25°C. (Reproduit à partir de la référence ³⁶, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2017)

L'activité photocatalytique des systèmes dans l'eau associant ces trois types de CDs au catalyseur **NiP** a été évaluée, montrant que le système utilisant le $g\text{-N-CD}$ est le plus performant (Figure 16(b)). Différents DSs ont été testés (EDTA, TEOA et AA) et le système employant l'EDTA a donné les meilleures performances à savoir 277 TON_{Cat} avec 3,33 μM de **NiP** après 4 h d'irradiation UV-Visible ($\lambda > 300$ nm) (Figure 17). La valeur de TON_{Cat} chute à 185 quand la lumière UV est filtrée ($\lambda > 400$ nm), ce qui correspond à plus de 67 % de la performance photocatalytique conservée si l'on considère uniquement la lumière visible, ce qui représente une amélioration par rapport au système CQD/**NiP**/EDTA précédent³⁴ qui conservait uniquement 54 % de son activité sous irradiation dans le visible. Les auteurs ont conclu à la prédominance d'un piégeage réducteur du CQD, après avoir étudié les vitesses de transfert d'électrons entre les différentes sous-unités impliquées dans le mécanisme photocatalytique par spectroscopie d'absorption transitoire (Schéma 14).

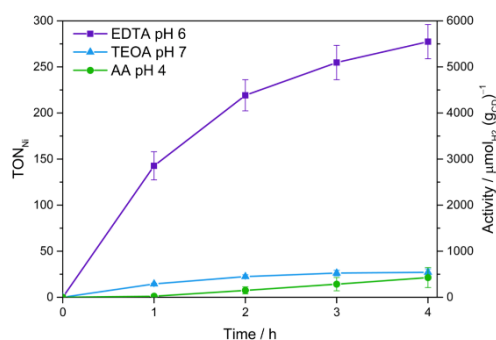


Figure 17. Photogénération de H₂ à l'aide de *g*-N-CD (0,5 mg) et de NiP (10 nmol) en solution aqueuse (3 mL) contenant divers donneurs d'électron (0,1 M) sous irradiation du spectre solaire complet à une intensité de 1 sun. (Reproduit à partir de la référence ³⁶, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2017)

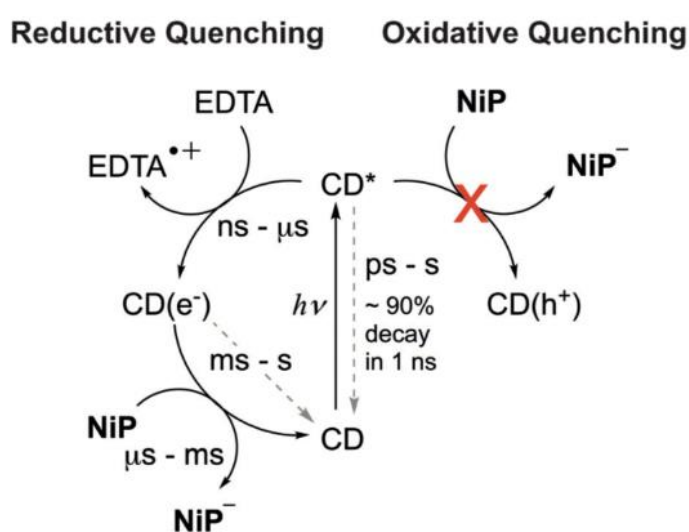


Schéma 14. Echelles de temps représentatives des étapes de relaxation et de transfert de charge et mécanisme de réaction déterminé dans des conditions photocatalytiques. Les étapes de transfert de charge productives sont indiquées par des flèches noires pleines et les réactions de recombinaison par des flèches grises en pointillées. (Reproduit à partir de la référence ³⁶, avec la permission de la Wiley-VCH Verlag, copyright 2017)

En 2017, Yuan *et al.* ont étudié des QDs contenant du zinc et du soufre, mais également de l'argent et de l'indium de type (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂.³⁷ En faisant varier *x* de 0 à 1, ils ont étudié également les QDs de type ZnS et AgInS₂, respectivement, et ont pu moduler la valeur du band gap de 3,55 eV à 1,8 eV. Le catalyseur utilisé était le [Co(bpy)₃]²⁺ et le DS, l'acide ascorbique (H₂A) (Schéma 15).

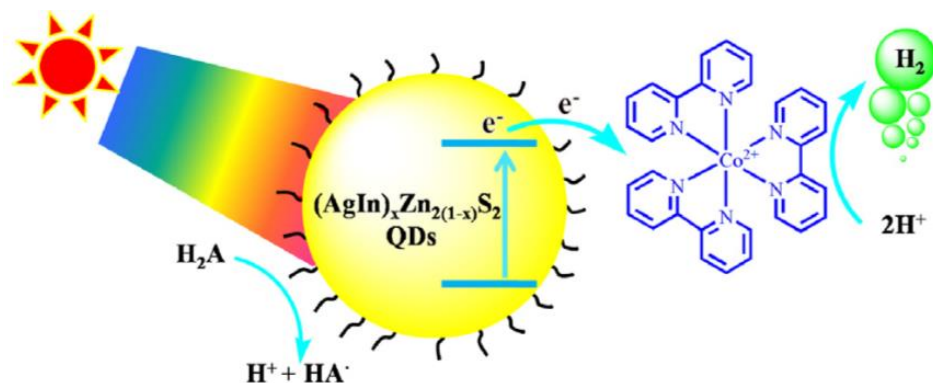


Schéma 15. Représentation schématique du système de production photocatalytique de H_2 à trois composants comprenant des QDs $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ comme photosensibilisateurs, le $[Co(bpy)_3]^{2+}$ comme catalyseur et H_2A comme donneur d'électron sacrificiel. (Reproduit à partir de la référence ³⁷, avec la permission d'Elsevier, copyright 2017)

L'activité photocatalytique des systèmes $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2/[Co(bpy)_3]^{2+}/H_2A$, en fonction des valeurs de TON *versus* PS (TON_{PS}), a été comparée à ceux utilisant deux photosensibilisateurs de référence, $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$ et $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Pour les valeurs de x de 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 et 0,9, les valeurs de TON_{PS} pour le système $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2/[Co(bpy)_3]^{2+}/H_2A$ sont respectivement de 321, 908, 1 268, 648 et 83 après 12 h d'irradiation, par rapport à seulement 241 et 167 pour les systèmes utilisant les PSs d'Ir et de Ru (Figure 18). La production de dihydrogène est maximale pour la valeur x de 0,5 (*i.e.* $(AgIn)_{0,5}ZnS_2$) avec 1 268 TON_{PS} , cette performance étant respectivement 5,26 et 7,59 fois supérieure à celles des systèmes employant les PSs d'Ir et de Ru.

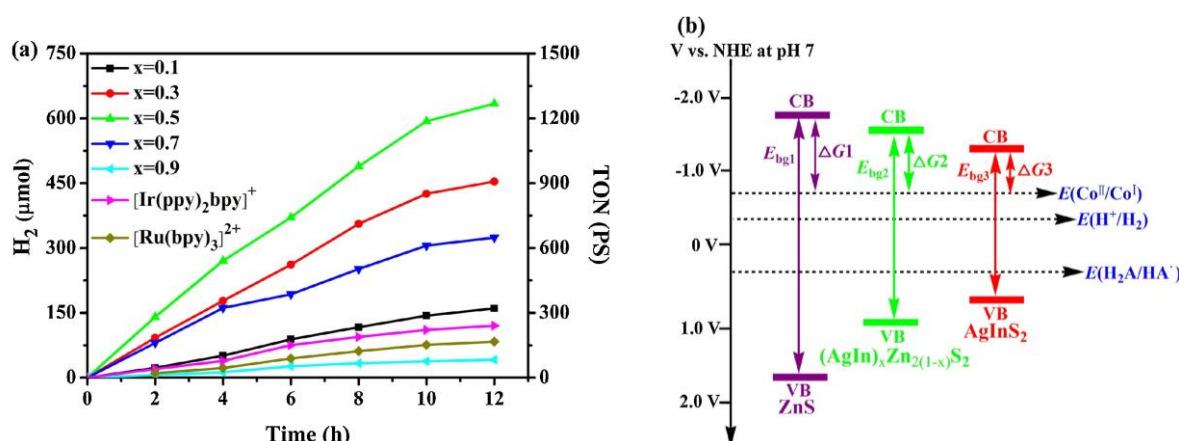


Figure 18. (a) Production de H_2 photo-induite avec différents QDs de $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$ dans une solution de toluène-éthanol-eau (6:3:1) contenant $10 \mu M$ de $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$, $1 mM$ de $[Co(bpy)_3]^{2+}$ et $0,1 M$ de H_2A sous irradiation lumineuse visible ($> 420 nm$) ; (b) Potentiels des bandes de conduction et des bandes de valence des QDs de ZnS , $AgInS_2$ et $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$. (Reproduit à partir de la référence ³⁷, avec la permission d'Elsevier, copyright 2017)

Des études de stabilité ont été menées afin d'évaluer les performances du système photocatalytique en fonction du rajout ou non de QD, de catalyseur, et aussi en l'absence de lumière, comme expérience témoin. Après qu'un plateau soit atteint, l'activité photocatalytique reprend de manière quasi identique après l'ajout de catalyseur, alors qu'elle ne reprend que ténûment après l'ajout de QD. Ceci montre que la perte d'activité photocatalytique est tributaire de la décomposition du catalyseur. Ceci montre également que le QD seul possède une activité photocatalytique, bien qu'elle soit faible. Les auteurs ont également réalisé des diagrammes de Stern-Volmer pour déterminer la nature du piégeage de l'exciton du QD lors de la première étape du cycle photocatalytique. Un piégeage significatif de la luminescence du QD a été observé, suite à l'ajout de catalyseur mais aussi de DS. Toutefois, la constante de piégeage oxydant du QD par le catalyseur, mesurée entre $3,58 \times 10^{11}$ et $1,43 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en fonction de la nature du QD (avec x compris entre 0,1 et 0,9 pour $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$), s'est avérée bien supérieure à la constante de piégeage réducteur du QD par le DS avec des valeurs comprises entre $1,01 \times 10^8$ et $8,60 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les valeurs de piégeage oxydant et réducteur les plus fortes ont été observées avec le QD de $(\text{AgIn})_{0,5}\text{ZnS}_2$ ($x = 0,5$) (avec les valeurs respectives de $1,43 \times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $8,60 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ce qui est directement corrélé aux meilleures performances photocatalytiques observées (Figure 18(a)). Par ailleurs, en dépit du fait qu'il y ait 100 fois plus de H_2A (0,1 M) que de $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1 mM) en solution, le piégeage oxydant prédomine largement sur le piégeage réducteur en conditions photocatalytiques avec des constantes du premier ordre respectives de $1,43 \times 10^9$ et $8,60 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Les auteurs ont ainsi proposé un mécanisme photocatalytique avec un chemin préférentiel qui passe par un piégeage oxydant pour générer une espèce Co^{I} qui est impliquée dans la production catalytique de H_2 (Schéma 16, étapes 1, 2, 4 et 6).

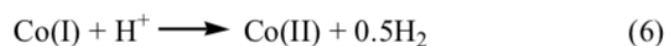
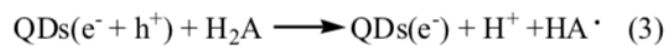
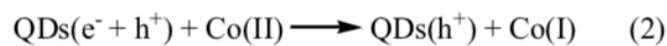
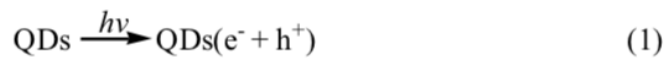


Schéma 16. Mécanisme proposé pour la production photocatalytique de H_2 avec le système $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{H}_2\text{A}$. (Reproduit à partir de la référence³⁷, avec la permission d'Elsevier, copyright 2017)

En 2018, Collomb et Fortage en collaboration avec Aldakov et Reiss (Groupe STEP du laboratoire SyMMES du CEA de Grenoble) ont montré que des QDs cœur/coquille de type $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ hydrosolubles et comportant des ligands capants de type glutathione (GSH) étaient des PSs très efficaces et robustes pour la production de H_2 dans l'eau, sous irradiation lumineuse, lorsqu'ils sont associés au catalyseur moléculaire $[\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$ en présence d'ascorbate de sodium (HA^-) et d'acide ascorbique (H_2A), respectivement comme DS et source de proton pour le système photocatalytique.³⁸

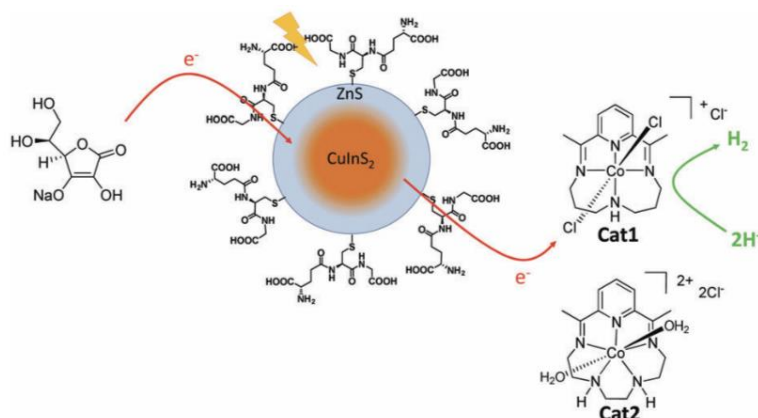


Schéma 17. Système photocatalytique hybride composé de QDs cœur/coquille de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH, du catalyseur $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (**Cat1**), du catalyseur $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (**Cat2**) et de l'ascorbate de sodium comme donneur d'électron sacrificiel. (Reproduit à partir de la référence³⁸, avec la permission de la Royal Society of Chemistry, copyright 2018)

Les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$, synthétisés avec une couche de GSH afin de les rendre hydrosolubles, ont été caractérisés par spectroscopies d'absorption et d'émission, par spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray), par diffraction des rayons X sur poudre et par analyse thermogravimétrique. Le $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH présente une large absorption dans pratiquement tout le spectre du visible (entre 380 et 600 nm), et il émet une lumière orange caractérisée par une large bande d'émission entre 500 et 750 nm avec un maximum à 638 nm et associé à un rendement quantique d'émission de 4 % (Figure 19(A)). Par ailleurs, le suivi du déclin de la luminescence du QD, qui a pu être modélisé par une fonction multi-exponentielle du fait de la complexité de son état excité, a permis d'estimer une durée de vie relativement longue de ce dernier de 371 ns pour sa composante principale (56 %). Ces caractéristiques spectroscopiques font de ce QD un PS de choix pour activer la réaction de réduction des protons. Alors que la spectroscopie EDX a permis de calculer la proportion des différents éléments présents dans ledit QD avec une nette déficience en cuivre (*i.e.* $\text{Cu}_{0.30}\text{In}_1\text{Zn}_{1.90}\text{S}_{3.40}$) (Figure 19(B)), la diffraction des rayons X sur poudre a permis d'estimer une taille moyenne de cristallites de l'ordre de 2 nm, confirmant la taille nanométrique de ces PSs.

Ce nouveau système hybride, $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}/[\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, présente une activité photocatalytique remarquable en solution purement aqueuse pour la production de H_2 pouvant aller jusqu'à 9 450 TON_{Cat} (Figure 20(A)), 1 010 TON_{QD} , et une valeur de TOF_{QD} de 1,80 $\text{nmol}_{\text{H}_2} \text{g}_{\text{QD}}^{-1} \text{h}^{-1}$. **En 2018, cela représentait les meilleures performances photocatalytiques jamais rapportées à ce jour pour un système hybride avec des QDs sans Cd en solution homogène.** Il convient de noter que, dans les mêmes conditions expérimentales, ce système hybride a obtenu de bien meilleures performances que celles des systèmes utilisant des PSs de référence comme le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ou des QDs de CdSe-GSH (Figure 21). A pH 5,0, le système hybride $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}/[\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ a réalisé plus de 3 200 TON_{Cat} contre seulement 640 et 560 TON_{Cat} pour les systèmes utilisant respectivement le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et le CdSe-GSH (Figure 21(a)).

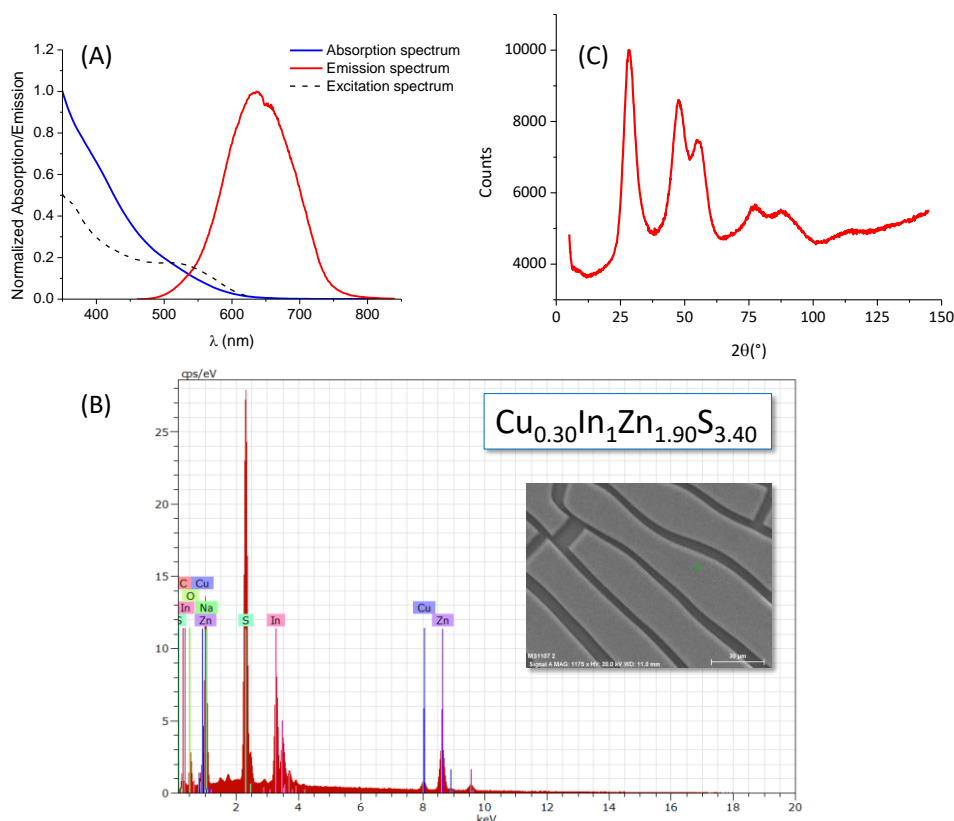


Figure 19. Caractérisations du QD de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ (A) par spectroscopie d'absorption, d'émission et d'excitation, (B) par spectroscopie EDX couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB dans l'encart) et (C) par diffraction des rayons X sur poudre. (Reproduit à partir de la référence ³⁸, avec la permission de la Royal Society of Chemistry, copyright 2018)

De plus, en se plaçant dans les meilleures conditions expérimentales pour les systèmes photocatalytiques employant le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et le CdSe-GSH, (*i.e.* à pH 4,5 et avec des concentrations de PS adéquates (500 μM de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et 5 μM de CdSe-GSH)), le système hybride avec 102 μM de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH s'est avéré une nouvelle fois supérieur avec plus de 4 580 TON_{Cat} obtenus comparé à seulement 1 530 et 790 TON_{Cat} pour les systèmes utilisant respectivement le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et le CdSe-GSH (Figure 21(b)).

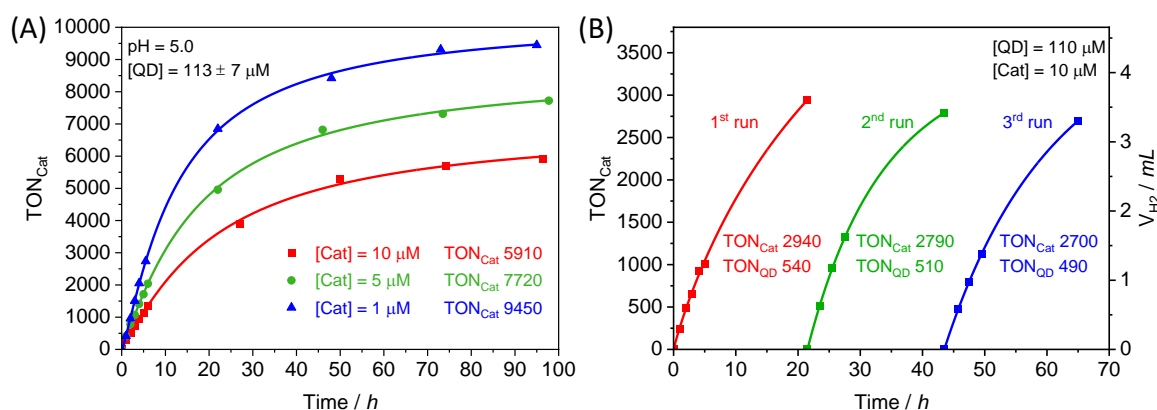


Figure 20. (A) Production photocatalytique de H_2 (TON_{Cat}) en fonction du temps à partir d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) de NaHA (0,36 M) et H_2A (0,14 M) à pH 5,0 sous irradiation lumineuse (400 - 700 nm) en présence de QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH ($113 \pm 7 \mu\text{M}$) et de $[\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$ (Cat) à différentes concentrations (1, 5, 10 μM). (B) Production photocatalytique de H_2 (TON_{Cat} , V_{H_2}) en fonction du temps à partir d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) comportant NaHA (0,36 M) et H_2A (0,14 M) à pH 5,0 sous irradiation lumineuse (400 - 700 nm) en présence de QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH (110 μM) et de $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (Cat, 10 μM) (1st run) et après récupération des QDs par centrifugation/filtration et redispersion dans une solution aqueuse (5 mL) fraîchement préparée contenant du $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (10 μM) et $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (0,5 M) (2nd and 3rd runs). (Reproduit à partir de la référence ³⁸, avec la permission de la Royal Society of Chemistry, copyright 2018)

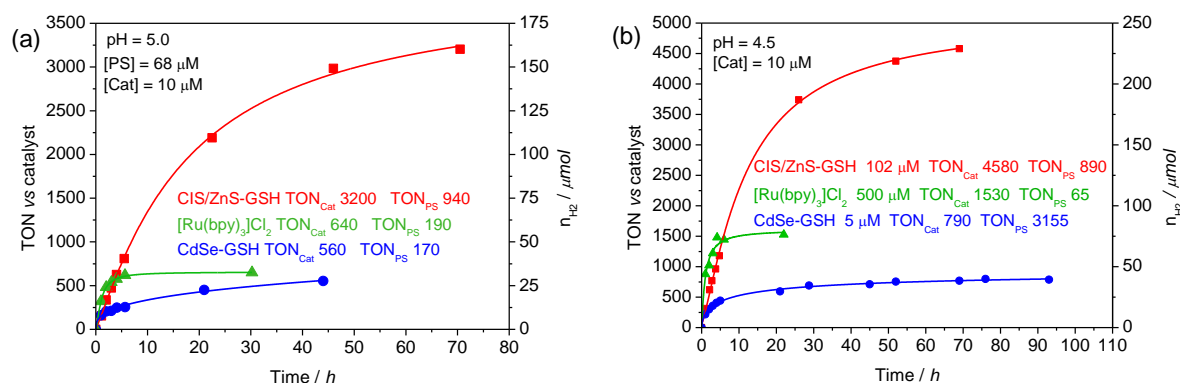


Figure 21. Production photocatalytique de H_2 (TON_{Cat} , η_{H_2}) en fonction du temps à partir d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) comportant NaHA/ H_2A (0,5 M) sous irradiation lumineuse (400 - 700 nm) en présence de $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (Cat, 10 μM) et de différents PSs à 68 μM , $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH, CdSe-GSH et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (pH 5,0) (a) à différentes concentrations (pH 4,5) (b). (Reproduit à partir de la référence ³⁸, avec la permission de la Royal Society of Chemistry, copyright 2018)

Les QDs de CuInS₂/ZnS-GSH se sont révélés extrêmement robustes dans ces conditions photocatalytiques et ont pu être recyclés au moins deux fois en conservant leur structure et sans perte notable d'activité après isolement par centrifugation/filtration et redispersion dans une solution fraîche de catalyseur et de DS (Figure 20(B)). La stabilité intrinsèque de ce matériau a été confirmée par rayons X sur poudre des QDs de CuInS₂/ZnS-GSH isolés après 95 h d'irradiation. Ces derniers présentent la même signature aux rayons X que celle d'un échantillon fraîchement préparé, ce qui montre la conservation de la structure cristalline des QDs de CuInS₂/ZnS-GSH après une photocatalyse à long terme. La perte de l'activité photocatalytique du système hybride est attribuée à la dégradation du catalyseur moléculaire de cobalt qui peut également être couplée à l'accumulation en solution de l'acide déshydroascorbique (DHA), qui, je le rappelle une nouvelle fois, est réputé pour court-circuiter la catalyse (*vide supra*).

En 2019, le groupe de Wang a poursuivi les travaux des équipes EMPRE/STEP sur le système hybride CuInS₂/ZnS-GSH/[Co(CR14)(Cl)₂]⁺/HA⁻/H₂A en liant de façon covalente le QD et le catalyseur de cobalt *via* une fonction pyridine comportant deux groupements carboxyle, afin de faciliter le transfert d'électrons entre les deux sous-unités, ce qui a eu pour effet d'accroître les performances photocatalytiques du système (Schéma 18).³⁹

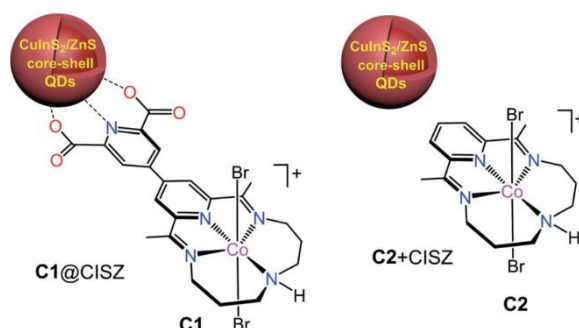


Schéma 18. Systèmes hybrides associant le QD de CuInS₂/ZnS-GSH et le catalyseur [Co(CR14)(Cl)₂]⁺, au sein desquels les deux sous-unités sont liées de façon covalente (C1@CISZ) ou non liées (C2+CISZ). (Reproduit à partir de la référence ³⁹, avec la permission de la Royal Society of Chemistry, copyright 2019)

Sous une irradiation lumineuse de 8 h dans une solution aqueuse à pH 4,5 avec 0,5 M de DS HA⁻/H₂A, le système lié C1@CISZ (10 μM@110 μM) a conduit à plus de 2 670 TON_{Cat} par rapport à la moitié environ pour le système non lié C2 + CISZ (10 μM + 110 μM) avec 1 360 TON_{Cat} (Figure 22(a)). Ceci démontre l'importance du lien covalent unissant le QD et le Cat sur l'efficacité de la photocatalyse. Sur une durée d'irradiation plus longue de 32 h et avec des concentrations plus faibles en QDs et en catalyseurs C1 et C2, le système C1@CISZ

(2,3 μM @26 μM) a été capable de produire plus de 4 500 TON_{Cat} , alors que le système non lié **C2** + CISZ (2,7 μM + 26 μM) n'en a produit que 1 400 (Figure 22(b)).

Enfin, l'équipe de Wang a réalisé des mesures d'absorption transitoire et de photoluminescence résolue en temps afin de déterminer les cinétiques de transfert d'électrons entre le DS HA^- , le CISZ et le catalyseur de cobalt au sein des systèmes hybrides liés et non liés (**C1**@CISZ/ HA^- et **C2** + CISZ/ HA^-). Les mesures de photoluminescence résolue en temps ont montré que l'exciton du CISZ est piégé à la fois par le catalyseur de cobalt et par l'ascorbate. De plus, la vitesse de transfert d'électron intramoléculaire entre le QD et le Cat au sein du système lié **C1**@CISZ (0,78 ns) s'est avérée près de 2 fois supérieure à celle du transfert d'électron intermoléculaire opérant au sein du système non lié **C2** + CISZ (1,25 ns) (Schéma 19). La vitesse de transfert d'électron entre HA^- et le CISZ a été quant à elle estimée à 6,5 ns, ce qui est bien plus lent que les cinétiques de transfert entre le QD et le Cat, laissant présager qu'un piégeage oxydant du QD excité par le catalyseur devrait prédominer dans le mécanisme photocatalytique (Schéma 19).

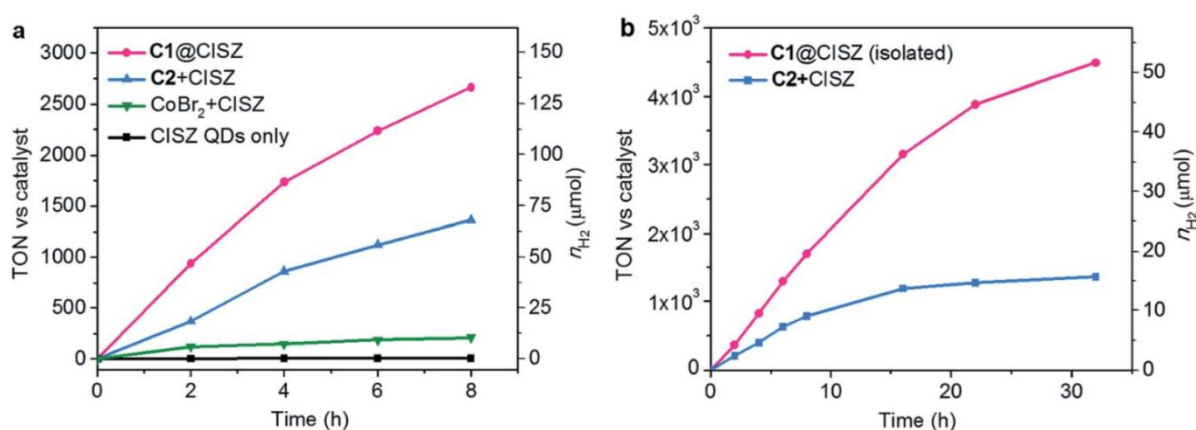


Figure 22. Production photocatalytique de H₂ (a) à partir des QDs de CISZ seuls (110 mM) et des systèmes hybrides de QDs en combinaison avec **C1**, **C2** et CoBr₂ comme catalyseurs (tous à 10 mM) et (b) à partir de l'assemblage **C1**@CISZ isolé (dans lequel [CISZ] est à 26 mM et [**C1**] est à environ 2,3 mM) et du système de QD CISZ (26 mM) et **C2** (2,7 mM). Les réactions ont été effectuées dans une solution de 0,5 M $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,5 sous irradiation lumineuse. (Reproduit à partir de la référence ³⁹, avec la permission de la Royal Society of Chemistry, copyright 2019)

Les mesures d'absorption transitoire ont confirmé que le transfert d'électron du CISZ vers le catalyseur de cobalt est deux fois plus rapide dans le cas du système lié **C1**@CISZ. Par ailleurs, la recombinaison des charges au sein de l'exciton du QD, (*i.e.* du transfert retour des électrons situés dans la bande de conduction du CISZ vers les trous localisés sur les sites de cuivre du QD), est approximativement deux fois plus lente dans le système lié **C1**@CISZ (143 ps) que dans le système non lié **C2** + CISZ (85 ps) (Schéma 19). Ce phénomène a été

attribué par les auteurs à une passivation de la surface du QD induite par les fonctions d'ancrage carboxylate du catalyseur qui ralentissent la recombinaison des charges. Au regard des cinétiques opérantes dans ces deux systèmes photocatalytiques hybrides, les séparations de charges photo-induites se produisant entre HA^- , le CISZ et le catalyseur de cobalt sont bien plus rapides (de 5 à 6 ordres de grandeur) que la recombinaison des charges entre le catalyseur réduit et les trous présents dans le QD (Schéma 19). Par conséquent, le fait de lier de façon covalente le catalyseur à la surface du QD permet de promouvoir une séparation de charges efficace entre ces deux sous-unités, et ainsi booster l'activité photocatalytique du système vis-à-vis de la production de H_2 .

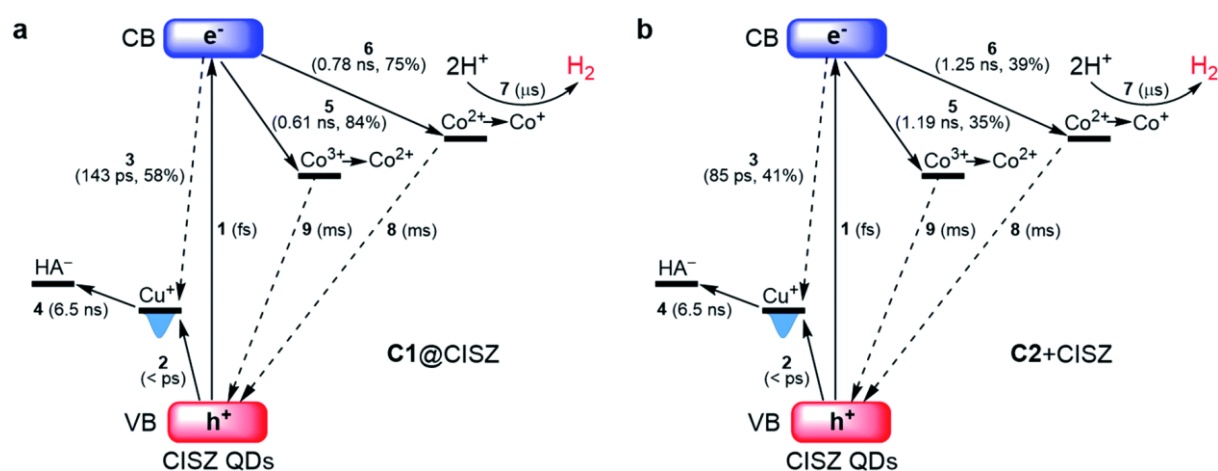


Schéma 19. Diagrammes d'énergie et cinétiques pour les systèmes photocatalytiques hybrides de production de H_2 dont les sous-unités sont (a) liées **C1@CISZ** et (b) non liées **C2+CISZ**, associé à HA^- comme DS. Les flèches pleines indiquent les processus favorables à une catalyse efficace, et les flèches en pointillés représentent les processus indésirables comme la photoluminescence et les recombinaisons de charges. Les échelles de temps cinétiques sont indiquées entre parenthèses en millisecondes (ms), microsecondes (μs), nanosecondes (ns), picosecondes (ps) et femtosecondes (fs). (Reproduit à partir de la référence ³⁹, avec la permission de la Royal Society of Chemistry, copyright 2019)

Références bibliographiques

- (1) Eckenhoff, W. T.; Eisenberg, R. Molecular Systems for Light Driven Hydrogen Production. *Dalton. Trans.* **2012**, 41 (42), 13004–13021. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/C2DT30823A>.
- (2) Kirch, M.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. Hydrogen Generation by Visible-Light Irradiation of Aqueous-Solutions of Metal-Complexes - Approach to the Photo-Chemical Conversion and Storage of Solar-Energy. *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62 (4), 1345–1384. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/hlca.19790620449>.
- (3) Dalle, K. E.; Warnan, J.; Leung, J. J.; Reuillard, B.; Karmel, I. S.; Reisner, E. Electro- and Solar-Driven Fuel Synthesis with First Row Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2019**, 119 (4), 2752–2875. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00392>.
- (4) Szent-Györgyi, A. Observations on the Function of Peroxidase Systems and the Chemistry of the Adrenal Cortex: Description of a New Carbohydrate Derivative. *Biochem. J.* **1928**, 22 (6), 1387–1409.
- (5) Green, D. E. The Potentials of Ascorbic Acid. *Biochem. J.* **1933**, 27 (4), 1044–1048.
- (6) Karrer, P.; Schwarzenbach, G.; Schöpp, K. Über Vitamin C. *Helv. Chim. Acta* **1933**, 16 (1), 302–306. <https://doi.org/10.1002/hlca.19330160143>.
- (7) Borsook, H.; Davenport, H. W.; Jeffreys, C. E. P.; Warner, R. C. THE OXIDATION OF ASCORBIC ACID AND ITS REDUCTION IN VITRO AND IN VIVO. *J. Biol. Chem.* **1937**, 117 (1), 237–279.
- (8) Bielski, B. H. J.; Comstock, D. A.; Bowen, R. A. Ascorbic Acid Free Radicals. I. Pulse Radiolysis Study of Optical Absorption and Kinetic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (22), 5624–5629. <https://doi.org/10.1021/ja00751a006>.
- (9) Laroff, G. P.; Fessenden, R. W.; Schuler, R. H. Electron Spin Resonance Spectra of Radical Intermediates in the Oxidation of Ascorbic Acid and Related Substances. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (26), 9062–9073. <https://doi.org/10.1021/ja00781a013>.
- (10) Bielski, B. H. J.; Allen, A. O.; Schwarz, H. A. Mechanism of the Disproportionation of Ascorbate Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (12), 3516–3518. <https://doi.org/10.1021/ja00402a042>.

-
- (11) Creutz, C. THE COMPLEXITIES OF ASCORBATE AS A REDUCING AGENT. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (12), 4449–4452. <https://doi.org/10.1021/ic50226a088>.
- (12) Prieto, F.; Coles, B. A.; Compton, R. G. Mechanistic Determination Using Arrays of Variable-Sized Channel Microband Electrodes: The Oxidation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (38), 7442–7447. <https://doi.org/10.1021/jp982080n>.
- (13) Kern, D. M. H. The Polarographic Oxidation Potential of Ascorbic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (4), 1011–1015. <https://doi.org/10.1021/ja01633a020>.
- (14) Stoll, T.; Castillo, C. E.; Kayanuma, M.; Sandroni, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Photo-Induced Redox Catalysis for Proton Reduction to Hydrogen with Homogeneous Molecular Systems Using Rhodium-Based Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 20–37. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.002>.
- (15) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. Ru(II) Polypyridine Complexes - Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemi-Luminescence. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8).
- (16) Arachchige, S. M.; Brown, J. R.; Chang, E.; Jain, A.; Zigler, D. F.; Rangan, K.; Brewer, K. J. Design Considerations for a System for Photocatalytic Hydrogen Production from Water Employing Mixed-Metal Photochemical Molecular Devices for Photoinitiated Electron Collection. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (5), 1989–2000. <https://doi.org/10.1021/ic8017387>.
- (17) Cline, E. D.; Adamson, S. E.; Bernhard, S. Homogeneous Catalytic System for Photoinduced Hydrogen Production Utilizing Iridium and Rhodium Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (22), 10378–10388. <https://doi.org/10.1021/ic800988b>.
- (18) Chow, Y. L.; Danen, W. C.; Nelsen, S. F.; Rosenblatt, D. H. Nonaromatic Aminium Radicals. *Chem. Rev.* **1978**, *78* (3), 243–274. <https://doi.org/10.1021/cr60313a003>.
- (19) Pakalapati, S. N. R.; Popov, B. N.; White, R. E. Anodic Oxidation of Ethylenediaminetetraacetic Acid on Platinum Electrode in Alkaline Medium. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (5), 1636–1643. <https://doi.org/10.1149/1.1836691>.

-
- (20) Sun, N.; Avdeef, A. Biorelevant PKa (37 °C) Predicted from the 2D Structure of the Molecule and Its PKa at 25 °C. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2011**, *56* (2), 173–182. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2011.05.007>.
- (21) Manke, A.-M.; Geisel, K.; Fetzer, A.; Kurz, P. A Water-Soluble Tin(IV) Porphyrin as a Bioinspired Photosensitizer for Light-Driven Proton-Reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (24), 12029–12042. <https://doi.org/10.1039/c3cp55023k>.
- (22) Stoll, T.; Gennari, M.; Fortage, J.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Poizat, O.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. An Efficient Ru(II)-Rh(III)-Ru(II) Polypyridyl Photocatalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Pure Water. **2013**, submitted.
- (23) Probst, B.; Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Hamm, P.; Alberto, R. Photocatalytic H₂ Production from Water with Rhenium and Cobalt Complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (8), 3404–3412. <https://doi.org/10.1021/ic102317u>.
- (24) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Kopelent, R.; Probst, B.; Buchwalder, C.; Brandstätter, M.; Hamm, P.; Alberto, R. Photocatalytic H₂ Production with a Rhenium/Cobalt System in Water under Acidic Conditions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 1, 59–64.
- (25) Bachmann, C.; Guttentag, M.; Spingler, B.; Alberto, R. 3d Element Complexes of Pentadentate Bipyridine-Pyridine-Based Ligand Scaffolds: Structures and Photocatalytic Activities. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (10), 6055–6061. <https://doi.org/10.1021/ic4004017>.
- (26) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. A Highly Stable Polypyridyl-Based Cobalt Catalyst for Homo- and Heterogeneous Photocatalytic Water Reduction. *Dalton. Trans.* **2013**, *42* (2), 334–337.
- (27) Bachmann, C.; Probst, B.; Guttentag, M.; Alberto, R. Ascorbate as an Electron Relay between an Irreversible Electron Donor and Ru(II) or Re(I) Photosensitizers. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (51), 6737–6739. <https://doi.org/10.1039/c4cc01500b>.
- (28) Joliat, E.; Schnidrig, S.; Probst, B.; Bachmann, C.; Spingler, B.; Baldrige, K. K.; von Rohr, F.; Schilling, A.; Alberto, R. Cobalt Complexes of Tetradentate, Bipyridine-Based Macrocycles: Their Structures, Properties and Photocatalytic Proton Reduction. *Dalton. Trans.* **2016**, *45* (4), 1737–1745. <https://doi.org/10.1039/C5DT04426J>.

-
- (29) Rodenberg, A.; Oraziotti, M.; Mosberger, M.; Bachmann, C.; Probst, B.; Alberto, R.; Hamm, P. Quinones as Reversible Electron Relays in Artificial Photosynthesis. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (9), 1321–1328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cphc.201501085>.
- (30) Wang, F.; Wang, W.-G.; Wang, X.-J.; Wang, H.-Y.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. A Highly Efficient Photocatalytic System for Hydrogen Production by a Robust Hydrogenase Mimic in an Aqueous Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (14), 3193–3197. <https://doi.org/10.1002/anie.201006352>.
- (31) Li, X.-B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. Semiconducting Quantum Dots for Artificial Photosynthesis. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2* (8), 160–173. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0024-8>.
- (32) Wen, F.; Wang, X.; Huang, L.; Ma, G.; Yang, J.; Li, C. A Hybrid Photocatalytic System Comprising ZnS as Light Harvester and an [Fe₂S₂] Hydrogenase Mimic as Hydrogen Evolution Catalyst. *ChemSusChem* **2012**, *5* (5), 849–853. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200190>.
- (33) Song, X.-W.; Wen, H.-M.; Ma, C.-B.; Hu, M.-Q.; Chen, H.; Cui, H.-H.; Chen, C.-N. Photocatalytic Hydrogen Evolution by Two Comparable [FeFe]-Hydrogenase Mimics Assembled to the Surface of ZnS. *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28* (4), 267–273. <https://doi.org/10.1002/aoc.3119>.
- (34) Martindale, B. C. M.; Hutton, G. A. M.; Caputo, C. A.; Reisner, E. Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (18), 6018–6025. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01650>.
- (35) Martindale, B. C. M.; Joliat, E.; Bachmann, C.; Alberto, R.; Reisner, E. Clean Donor Oxidation Enhances the H₂ Evolution Activity of a Carbon Quantum Dot–Molecular Catalyst Photosystem. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (32), 9402–9406. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201604355>.
- (36) Martindale, B. C. M.; Hutton, G. A. M.; Caputo, C. A.; Prantl, S.; Godin, R.; Durrant, J. R.; Reisner, E. Enhancing Light Absorption and Charge Transfer Efficiency in Carbon Dots through Graphitization and Core Nitrogen Doping. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (23), 6459–6463. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201700949>.

- (37) Yuan, Y.-J.; Chen, D.-Q.; Xiong, M.; Zhong, J.-S.; Wan, Z.-Y.; Zhou, Y.; Liu, S.; Yu, Z.-T.; Yang, L.-X.; Zou, Z.-G. Bandgap Engineering of (AgIn) X Zn $2(1-x)$ S 2 Quantum Dot Photosensitizers for Photocatalytic H 2 Generation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *204*, 58–66. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.024>.
- (38) Sandroni, M.; Gueret, R.; Wegner, K. D.; Reiss, P.; Fortage, J.; Aldakov, D.; Collomb, M.-N. Cadmium-Free CuInS 2 /ZnS Quantum Dots as Efficient and Robust Photosensitizers in Combination with a Molecular Catalyst for Visible Light-Driven H 2 Production in Water. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (7), 1752–1761. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c8ee00120k>.
- (39) Nie, C.; Ni, W.; Gong, L.; Jiang, J.; Wang, J.; Wang, M. Charge Transfer Dynamics and Catalytic Performance of a Covalently Linked Hybrid Assembly Comprising a Functionalized Cobalt Tetraazamacrocyclic Catalyst and CuInS 2 /ZnS Quantum Dots for Photochemical Hydrogen Production. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (48), 27432–27440. <https://doi.org/10.1039/C9TA10479H>.
- (40) Eliasson, N.; Rimgard, B. P.; Castner, A.; Tai, C. W.; Ott, S.; Tian, H.; Hammarström, L. Ultrafast Dynamics in Cu-Deficient CuInS 2 Quantum Dots: Sub-Bandgap Transitions and Self-Assembled Molecular Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (27), 14751–14764. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C02468/SUPPL_FILE/JP1C02468_SI_001.PDF.
- (41) Sakai, K.; Ozawa, H. Homogeneous Catalysis of Platinum(II) Complexes in Photochemical Hydrogen Production from Water. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (21–24), 2753–2766. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2007.08.014>.
- (42) Stoll, T. Systèmes Moléculaires Photocatalytiques, Pour La Réduction Des Protons En Hydrogène En Milieu Aqueux, Associant Des Catalyseurs de Rhodium et de Cobalt à Des Photosensibilisateurs de Ruthénium, Université Joseph Fourier, 2012. <https://doi.org/2012GRENV043>. (thèse)
- (43) Brown, G. M.; Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Endicott, J. F.; Sutin, N. HOMOGENEOUS CATALYSIS OF THE PHOTO-REDUCTION OF WATER BY VISIBLE-LIGHT - MEDIATION BY A TRIS(2,2'-BIPYRIDINE)RUTHENIUM(II)-COBALT(II) MACROCYCLE SYSTEM. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (5), 1298–1300. <https://doi.org/10.1021/ja00499a051>.

- (44) Hawecker, J.; Lehn, J. M.; Ziessel, R. EFFICIENT HOMOGENEOUS PHOTOCHEMICAL HYDROGEN GENERATION AND WATER REDUCTION MEDIATED BY COBALOXIME OR MACROCYCLIC COBALT COMPLEXES. *Nouv. J. Chim. J. Chem.* **1983**, 7 (5), 271–277.
- (45) Kaeffer, N.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. Hydrogen Evolution Catalyzed by Cobalt Diimine–Dioxime Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (5), 1286–1295. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00058>.
- (46) Natali, M.; Luisa, A.; Iengo, E.; Scandola, F. Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation from Water by a Cationic Cobalt(II) Porphyrin. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (15), 1842–1844. <https://doi.org/10.1039/c3cc48882a>.
- (47) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. Efficient Photocatalytic Hydrogen Production in Water Using a Cobalt(III) Tetraaza-Macrocyclic Catalyst: Electrochemical Generation of the Low-Valent Co(I) Species and Its Reactivity toward Proton Reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (40), 17544–17552. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/c3cp52641k>.
- (48) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Hargrove, A.-A.; Pécaut, J.; Sliwa, M.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Cobalt(III) Tetraaza-Macrocyclic Complexes as Efficient Catalyst for Photoinduced Hydrogen Production in Water: Theoretical Investigation of the Electronic Structure of the Reduced Species and Mechanistic Insight. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2015**, 152, 82–94. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.04.010>.
- (49) Gimbert-Surinach, C.; Albero, J.; Stoll, T.; Fortage, J.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Palomares, E.; Llobet, A. Efficient and Limiting Reactions in Aqueous Light-Induced Hydrogen Evolution Systems Using Molecular Catalysts and Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (21), 7655–7661. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1021/ja501489h>.
- (50) Gueret, R.; Poulard, L.; Oshinowo, M.; Chauvin, J.; Dahmane, M.; Dupeyre, G.; Lainé, P. P.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Challenging the [Ru(Bpy)₃]²⁺ Photosensitizer with a Triazatriangulenium Robust Organic Dye for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Water. *ACS Catal.* **2018**, 8 (5), 3792–3802.

- <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04000>.
- (51) Roy, S.; Bacchi, M.; Berggren, G.; Artero, V. A Systematic Comparative Study of Hydrogen-Evolving Molecular Catalysts in Aqueous Solutions. *ChemSusChem* **2015**, *8* (21), 3632–3638. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201501002>.
- (52) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Sliwa, M.; Chauvin, J.; Dautreppe, B.; Pécaut, J.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Cobalt(II) Pentaaza-Macrocyclic Schiff Base Complex as Catalyst for Light-Driven Hydrogen Evolution in Water: Electrochemical Generation and Theoretical Investigation of the One-Electron Reduced Species. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (14), 9043–9056. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00447>.
- (53) Queyriaux, N.; Jane, R. T.; Massin, J.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M. Recent Developments in Hydrogen Evolving Molecular Cobalt(II)–Polypyridyl Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 3–19. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.014>.
- (54) Droghetti, F.; Lucarini, F.; Molinari, A.; Ruggi, A.; Natali, M. Recent Findings and Future Directions in Photosynthetic Hydrogen Evolution Using Polypyridine Cobalt Complexes. *Dalton. Trans.* **2022**, *51* (28), 10658–10673. <https://doi.org/10.1039/D2DT00476C>.
- (55) Wang, P.; Liang, G.; Webster, C. E.; Zhao, X. Structure-Functional Analysis of Hydrogen Production Catalyzed by Molecular Cobalt Complexes with Pentadentate Ligands in Aqueous Solutions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020* (37), 3534–3547. <https://doi.org/10.1002/EJIC.202000564>.
- (56) Das, A.; Han, Z.; Haghighi, M. G.; Eisenberg, R. Photogeneration of Hydrogen from Water Using CdSe Nanocrystals Demonstrating the Importance of Surface Exchange. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110* (42), 16716–16723. <https://doi.org/10.1073/pnas.1316755110>.
- (57) Gross, M. A.; Reynal, A.; Durrant, J. R.; Reisner, E. Versatile Photocatalytic Systems for H₂ Generation in Water Based on an Efficient DuBois-Type Nickel Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (1), 356–366. <https://doi.org/10.1021/ja410592d>.
- (58) Weingarten, A. S.; Kazantsev, R. V; Palmer, L. C.; McClendon, M.; Koltonow, A. R.; Samuel, A. P. S.; Kiebal, D. J.; Wasielewski, M. R.; Stupp, S. I. Self-Assembling

- Hydrogel Scaffolds for Photocatalytic Hydrogen Production. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (11), 964–970. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2075>.
- (59) Weingarten, A. S.; Kazantsev, R. V.; Palmer, L. C.; Fairfield, D. J.; Koltonow, A. R.; Stupp, S. I. Supramolecular Packing Controls H₂ Photocatalysis in Chromophore Amphiphile Hydrogels. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (48), 15241–15246. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b10027>.
- (60) Das, A.; Han, Z.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen Production from Water. *ACS Catal.* **2015**, *5* (3), 1397–1406. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b00045>.
- (61) Gloaguen, F.; Lawrence, J. D.; Rauchfuss, T. B. Biomimetic Hydrogen Evolution Catalyzed by an Iron Carbonyl Thiolate. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (38), 9476–9477. <https://doi.org/10.1021/ja016516f>.
- (62) Cao, W. N.; Wang, F.; Wang, H. Y.; Chen, B.; Feng, K.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. Photocatalytic Hydrogen Production from a Simple Water-Soluble [FeFe]-Hydrogenase Model System. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (65), 8081–8083. <https://doi.org/10.1039/C2CC33097K>.
- (63) Li, X. Q.; Wang, M.; Zheng, D. H.; Han, K.; Dong, J. F.; Sun, L. C. Photocatalytic H₂ Production in Aqueous Solution with Host-Guest Inclusions Formed by Insertion of an FeFe-Hydrogenase Mimic and an Organic Dye into Cyclodextrins. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (8), 8220–8224. <https://doi.org/10.1039/c2ee22109h>.
- (64) Jian, J. X.; Ye, C.; Wang, X. Z.; Wen, M.; Li, Z. J.; Li, X. B.; Chen, B.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. Comparison of H₂ Photogeneration by [FeFe]-Hydrogenase Mimics with CdSe QDs and Ru(Bpy)₃Cl₂ in Aqueous Solution. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 2083–2089. <https://doi.org/10.1039/C6EE00629A>.
- (65) Krishnan, C. V; Creutz, C.; Mahajan, D.; Schwarz, H. A.; Sutin, N. HOMOGENEOUS CATALYSIS OF THE PHOTO-REDUCTION OF WATER BY VISIBLE-LIGHT .3. MEDIATION BY POLYPYRIDINE COMPLEXES OF RUTHENIUM(II) AND COBALT(II). *Isr. J. Chem.* **1982**, *22* (2), 98–106.
- (66) Berardi, S.; Drouet, S.; Francas, L.; Gimbert-Surinach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.;

- Stoll, T.; Llobet, A. Molecular Artificial Photosynthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7501–7519. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60405e>.
- (67) Eckenhoff, W. T. Molecular Catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for Hydrogen Generation in Artificial Photosynthetic Systems. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 295–316. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.002>.
- (68) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. [RhIII(Dmbpy)2Cl2]⁺ as a Highly Efficient Catalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Pure Water: Comparison with Other Rhodium Catalysts. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19* (2), 782–792. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/chem.201202555>.
- (69) Fisher, J. R.; Cole-Hamilton, D. J. PHOTOCHEMICAL HYDROGEN-PRODUCTION FROM ASCORBIC-ACID CATALYZED BY TRIS(2,2'-BIPYRIDYL)RUTHENIUM(II) AND HYDRIDOTRIS(TRIETHYLPHOSPHINE)-PALLADIUM(II). *J. Chem. Soc. Trans.* **1984**, No. 5, 809–813. <https://doi.org/10.1039/dt9840000809>.
- (70) Khnayzer, R. S.; Thoi, V. S.; Nippe, M.; King, A. E.; Jurss, J. W.; El Roz, K. A.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Castellano, F. N. Towards a Comprehensive Understanding of Visible-Light Photogeneration of Hydrogen from Water Using Cobalt(II) Polypyridyl Catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1477–1488. <https://doi.org/10.1039/c3ee43982h>.
- (71) Oishi, S. A Water-Soluble Wilkinsons Complex as Homogeneous Catalyst for the Photochemical Reduction of Water. *J. Mol. Catal.* **1987**, *39* (2), 225–232. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(87\)80066-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(87)80066-4).
- (72) Bauer, R.; Werner, H. A. F. Investigations on a Homogeneous Wilkinsons Catalyst for the Water Photolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **1994**, *19* (6), 497–499. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90003-5).
- (73) Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. Photocatalytic Production of Hydrogen by Disproportionation of One-Electron-Reduced Rhodium and Iridium–Ruthenium Complexes in Water. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (3), 728–731. <https://doi.org/10.1002/anie.201004876>.

- (74) Kayanuma, M.; Stoll, T.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. A Computational Mechanistic Investigation of Hydrogen Production in Water Using the [RhIII(Dmbpy)2Cl2]+/[RuII(Bpy)3]2+/Ascorbic Acid Photocatalytic System. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (16), 10497–10509. <https://doi.org/10.1039/c4cp04949g>.
- (75) Stoll, T.; Gennari, M.; Fortage, J.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Poizat, O.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. An Efficient RuII–RhIII–RuII Polypyridyl Photocatalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Aqueous Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 1654–1658. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/anie.201308132>.
- (76) Canterbury, T. R.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J.; Moore, R. B. A New Hydrophilic Supramolecular Photocatalyst for the Production of H₂ in Aerobic Aqueous Solutions. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (56), 8663–8666. <https://doi.org/10.1039/C6CC03370A>.
- (77) Lacy, D. C.; McCrory, C. C. L.; Peters, J. C. Studies of Cobalt-Mediated Electrocatalytic CO₂ Reduction Using a Redox-Active Ligand. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (10), 4980–4988. <https://doi.org/10.1021/ic403122j>.
- (78) Chen, L.; Guo, Z.; Wei, X.-G.; Gallenkamp, C.; Bonin, J.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Lau, K.-C.; Lau, T.-C.; Robert, M. Molecular Catalysis of the Electrochemical and Photochemical Reduction of CO₂ with Earth-Abundant Metal Complexes. Selective Production of CO vs HCOOH by Switching of the Metal Center. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (34), 10918–10921. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06535>.
- (79) Stroyuk, O.; Raevskaya, A.; Gaponik, N. Solar Light Harvesting with Multinary Metal Chalcogenide Nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (14), 5354–5422. <https://doi.org/10.1039/C8CS00029H>.
- (80) Han, Z. J.; Qiu, F.; Eisenberg, R.; Holland, P. L.; Krauss, T. D. Robust Photogeneration of H₂ in Water Using Semiconductor Nanocrystals and a Nickel Catalyst. *Science*. **2012**, *338* (6112), 1321–1324. <https://doi.org/10.1126/science.1227775>.
- (81) Jacques, P. A.; Artero, V.; Pecaut, J.; Fontecave, M. Cobalt and Nickel Diimine-Dioxime Complexes as Molecular Electrocatalysts for Hydrogen Evolution with Low Overvoltages. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106* (49), 20627–20632. <https://doi.org/10.1073/pnas.0907775106>.

Chapitre 2

Propriétés électrochimiques et spectroscopiques d'un complexe mono-terpyridine de rhodium(III) et étude de son activité catalytique pour la production photo-induite de dihydrogène dans l'eau en association avec le photosensibilisateur de Ru tris-bipyridine

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Molecules* :

Camara, F.; Gavaggio, T.; Dautreppe, B.; Chauvin, J.; Pécaut, J.; Aldakov, D.; Collomb, M.-N.; Fortage, J. Electrochemical Properties of a Rhodium(III) Mono-Terpyridyl Complex and Use as a Catalyst for Light-Driven Hydrogen Evolution in Water. *Molecules* **2022**, *27*, 6614. <https://doi.org/10.3390/molecules27196614>

I. Introduction

Les travaux pionniers de Lehn et Sauvage ont démontré à la fin des années 1970 que le dihydrogène pouvait être produit par la réduction photo-induite des protons *via* des systèmes photocatalytiques en solution homogène.^{1,2} Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, depuis quarante ans, un grand nombre de systèmes photocatalytiques moléculaires à trois composants ont été développés. Les catalyseurs moléculaires de réduction des protons employés dans ces systèmes sont pléthore et reposent aussi bien sur des complexes de coordination à base de métaux abondants sur Terre (Co, Ni, Fe, Mo) qu'à base de métaux nobles (Pd, Pt, Rh).^{3,4} Parmi ces derniers, les différentes familles de complexes de rhodium qui ont été utilisées (**Rh1-24**) sont présentées dans le Schéma 1. La majorité des études photocatalytiques avec ces complexes ont été réalisées en solvant hydro-organique (complexes **Rh11-24**),⁵⁻²⁴ les études en solutions aqueuses (complexes **Rh1-10**)^{2,5,25-32} étant moins nombreuses (Schéma 1).³³ Plus précisément, les familles de catalyseurs de rhodium actifs pour la production de H₂ dans l'eau en présence d'un PS de ruthénium ou d'iridium sont d'une part les complexes mononucléaires **Rh1-3** et **Rh8-9** présentant des ligands bipyridyle,^{2,27-31} le **Rh3** à ligand cyclopentadiényle²⁸ et le **Rh4** à ligands sulfonate de diphénylphosphinobenzène^{25,26} et d'autre part les complexes bimétalliques **Rh5-9** à ligands pontants acétate^{5,27} et le **Rh10** à ligands pontants diisocyanopropane²⁷ (Schéma 1(a)). La formation de H₂ avec ces catalyseurs se produit généralement *via* la génération transitoire d'espèces hydrures de rhodium,³³⁻³⁵ ces dernières étant formées par réaction d'un proton avec les formes réduites des complexes. Comme détaillé dans la Section IV.2 du Chapitre I, seuls les complexes **Rh2**, **Rh3** et **Rh4** présentent un nombre de cycles catalytiques par catalyseur (TON_{Cat}) supérieur à 100, les valeurs de TON_{Cat} des autres catalyseurs, c'est-à-dire les complexes **Rh1** et **Rh5-10**, ne dépassant pas 10.³³

L'activité catalytique des complexes à ligands bipyridyle étant prometteuse, nous nous sommes intéressés à l'exploration de complexes de rhodium avec d'autres ligands polypyridyles afin d'identifier de nouveaux catalyseurs efficaces et robustes pour la production de H₂ dans l'eau. Il apparaît que les complexes de rhodium à ligand terpyridyle n'ont pas été utilisés comme catalyseurs de réduction des protons, pourtant ils pourraient constituer une nouvelle famille de catalyseurs intéressante. Dans ce contexte, nous nous sommes attachés à la synthèse d'un complexe mononucléaire de Rh(III) incluant un ligand terpyridyle dans sa sphère de coordination et qui soit soluble dans l'eau.

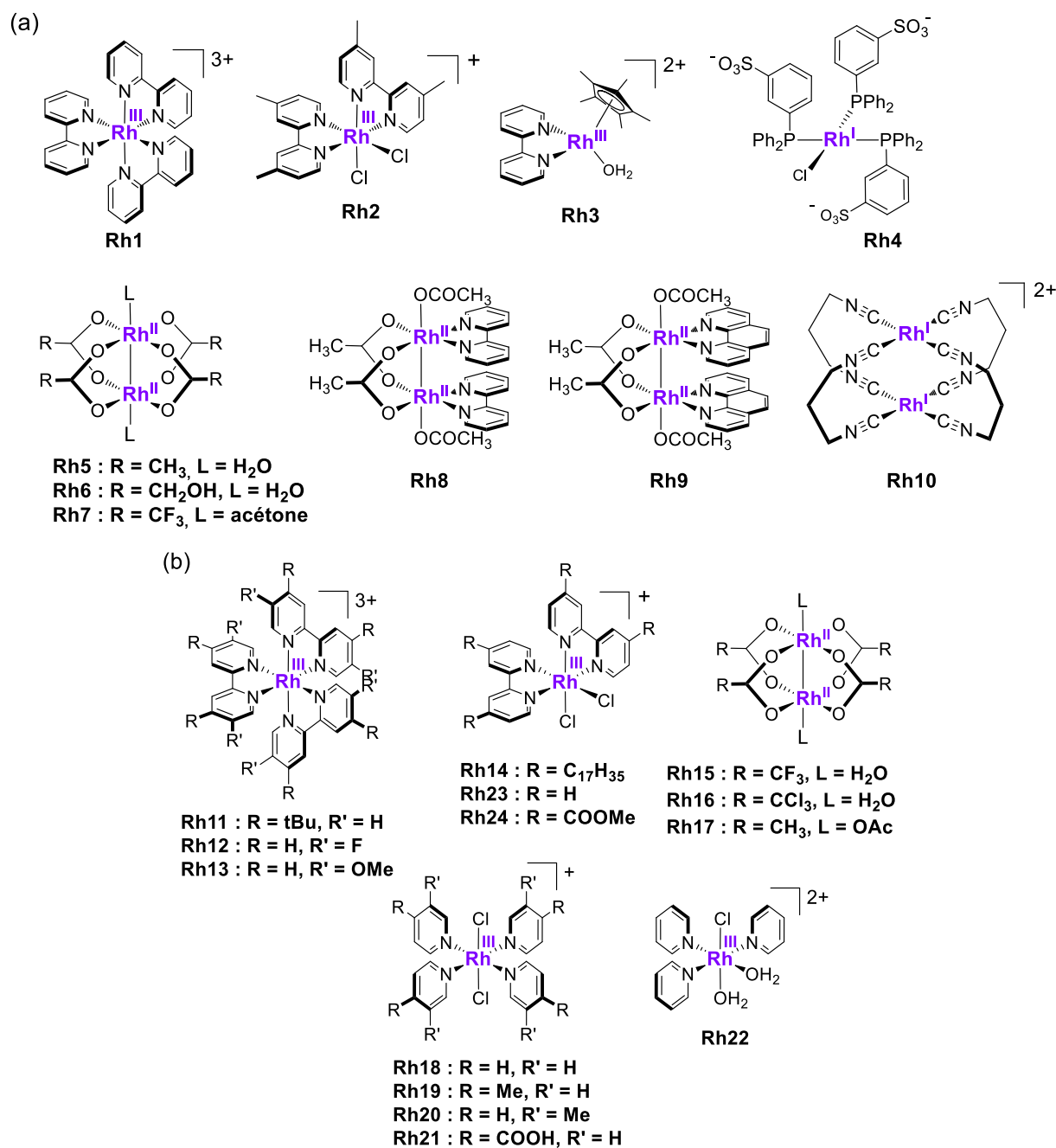


Schéma 1. Catalyseurs à base de rhodium précédemment rapportés pour la production photo-induite de H₂ dans l'eau (a) et dans un solvant hydro-organique (b).

Dans ce chapitre, je commencerai par décrire la synthèse et la caractérisation structurale par diffraction des rayons X de ce nouveau complexe de rhodium mono-terpyridyle, à savoir le [Rh^{III}(tpy)(CH₃CN)Cl₂](CF₃SO₃) (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) (désigné **Rh-tpy**, Schéma 2). Je présenterai ensuite ses propriétés électrochimiques dans un solvant organique ainsi que la génération électrochimique et la caractérisation par spectroscopie UV-Visible de l'espèce Rh^I, correspondant au Rh^{III} réduit à deux électrons. Ce chapitre se poursuivra par la présentation de l'activité catalytique du **Rh-tpy** pour la production photo-induite de H₂. Ce complexe a été testé

en solution purement aqueuse, en association avec le photosensibilisateur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**Rubpy**) et l'ascorbate (HA^-) comme donneur d'électron sacrificiel. Il est important de noter qu'en 2012 le groupe d'Ogo a synthétisé par voie chimique le complexe de rhodium(I) terpyridyle $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ et a étudié sa capacité à former une espèce monohydrure de rhodium(III) de type $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en présence de protons dans le solvant CH_3CN . La formation de cette espèce hydrure a été confirmée par RMN, mais cette espèce, étant instable, n'a pas été isolée. En effet, elle se transforme progressivement en un complexe Rh^{II} dinucléaire stable $[\text{Rh}_2^{\text{II}}(\text{tpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$, avec la génération de H_2 par élimination réductrice.³⁶ Comme nous le verrons dans ce chapitre, le complexe **Rh-tpy** présente bien une activité catalytique pour la production de H_2 par voie photo-induite en milieu aqueux acide (pH 4,0 - 4,5) avec une efficacité qui rivalise avec celle obtenue en employant le complexe bis-diméthyl-bipyridyle de rhodium(III) $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ (**Rh2**) (Schéma 1) dans certaines conditions, à savoir une faible concentration en catalyseur de 1 μM , ce dernier étant parmi les catalyseurs de rhodium les plus efficaces dans l'eau.²⁹⁻³¹ La dernière section de ce chapitre présentera les résultats issus des études par spectroscopies d'émission et d'absorption résolues dans le temps qui permettent d'obtenir des informations sur les différentes étapes du mécanisme photocatalytique de production de H_2 avec le système moléculaire **Rubpy/Rh-tpy/HA⁻/H₂A**.

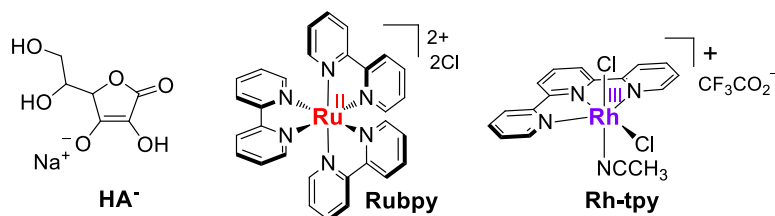


Schéma 2. Structures du photosensibilisateur (**Rubpy**), du catalyseur de production de H_2 (**Rh-tpy**) et du donneur d'électron sacrificiel (HA^-) utilisés ici.

II. Synthèse et structure cristalline du complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$

Le complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ a d'abord été synthétisé en faisant réagir le sel $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ avec un équivalent de terpyridine dans l'éthanol à 90°C .³⁷ Ce complexe étant peu soluble dans l'eau, afin d'obtenir un complexe chargé, j'ai substitué un ligand chlorure en position axiale par une molécule d'acétonitrile en suivant une procédure expérimentale inspirée de la synthèse du complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ précédemment isolé par Ogo (Schéma 3).³⁸ Cette procédure consiste à faire réagir le complexe de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ avec trois équivalents de triflate

d'argent AgCF_3SO_3 dans l'acétonitrile à 90°C pendant 20 h, ce qui induit la formation d'un précipité blanc (AgCl) en solution. Après filtration de ce précipité, puis concentration de la solution, un précipité jaune pâle est formé avec un rendement de 50 % correspondant au complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**Rh-tpy**). Ce complexe chargé positivement, associé à la présence du contre-anion triflate, va permettre de le solubiliser dans l'eau afin de réaliser les expériences de production photo-induite de H_2 dans ce solvant.

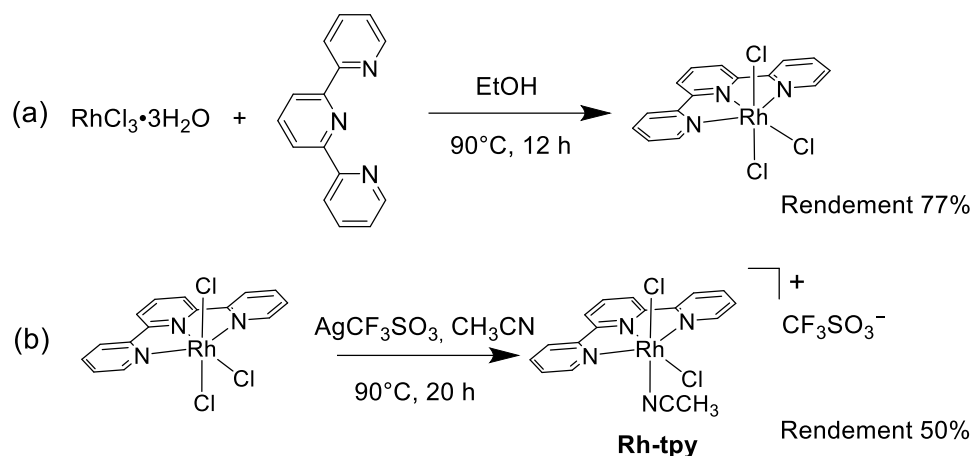


Schéma 3. Synthèse des complexes $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ (a) et $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (b) (**Rh-tpy**).

La structure du complexe **Rh-tpy** a pu être déterminée par cristallographie aux rayons X après l'obtention de monocristaux par diffusion d'éther diéthylique dans une solution d'acétonitrile du complexe (Figure 1, Tableaux 1 - 4 en Partie expérimentale). Le **Rh-tpy** cristallise dans le groupe d'espace P1. La géométrie de ce complexe correspond à un octaèdre déformé autour de l'atome de rhodium avec les trois atomes d'azote de la terpyridine et un ligand chlorure dans le plan équatorial, tandis que l'atome d'azote du ligand CH_3CN et un ligand chlorure sont en position axiale. La géométrie contrainte du ligand terpyridine impose une distorsion des angles dans le plan par rapport à la valeur idéale de 90° pour une géométrie plan-carré parfaite avec des angles $\text{N}(1)\text{-Rh-N}(2)$ et $\text{N}(2)\text{-Rh-N}(3)$ de $81,07(6)^\circ$ et $81,00(6)^\circ$, respectivement. Les atomes d'azote de la terpyridine, l'atome de chlore et le rhodium forment donc un plan-carré légèrement déformé. Nous pouvons également noter que le ligand terpyridine adopte une géométrie quasi plane, les angles de torsion entre la pyridine centrale de la terpyridine et les deux autres pyridines étant inférieurs à 4° ($3,90^\circ$ entre les pyridines comportant $\text{N}(1)$ et $\text{N}(2)$ et $1,70^\circ$ entre les pyridines comportant $\text{N}(2)$ et $\text{N}(3)$). Par ailleurs, comme toujours observé dans les complexes à ligands terpyridine,³⁸ la distance entre le rhodium et l'atome d'azote central de la pyridine ($\text{N}_{\text{central}}$) de la terpyridine ($\text{N}(2)$) est plus courte ($1,9386(14)$ Å) que celles entre le rhodium et les deux atomes d'azote distaux (N_{distal}) de la

terpyridine (2,0258(14) et 2,0417(14) Å pour Rh-N(1) et Rh-N(3), respectivement). La distance entre le rhodium et l'azote du ligand acétonitrile (2,0220(14) Å pour Rh-N(21)) est très similaire à celles entre l'atome de rhodium et les atomes d'azote de la terpyridine (N1 et N3). En revanche, les distances entre l'atome de rhodium et les deux ligands chloro (2,3530(5) vs 2,3067(4) Å, respectivement, pour Rh-Cl(1) et Rh-Cl(2)) sont beaucoup plus longues que celles entre l'atome de Rh et les atomes d'azote de la terpyridine Rh-N_{tpy} et l'atome de Rh et l'azote de l'acétonitrile Rh-N_{CH₃CN}, contribuant également à la distorsion du plan-carré. Si l'on compare les distances et les angles du ligand terpyridine du complexe **Rh-tpy** avec ceux du complexe [Rh^{III}(tpy)(OH)(OH₂)₂](NO₃)₂ comportant également un atome de Rh(III), ceux-ci sont assez similaires.

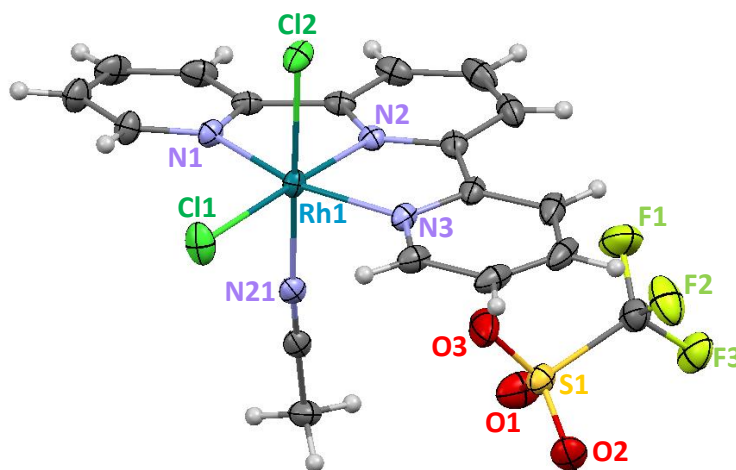


Figure 1. Diagramme ORTEP du [Rh^{III}(tpy)(CH₃CN)Cl₂](CF₃SO₃) (**Rh-tpy**). Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés au niveau de probabilité de 50%. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Rh1-N1 = 2,0258(14) Å, Rh1-N2 = 1,9386(14) Å, Rh1-N3 = 2,0417(14) Å, Rh1-N21 = 2,0220(14) Å, Rh1-Cl1 = 2,3530(5) Å, Rh1-Cl2 = 2,3067(4) Å, N1-Rh1-N3 = 162,03(6)°, N2-Rh1-N1 = 81,07(6)°, N2-Rh1-N3 = 81,00(6)°, N2-Rh1-N21 = 87,90(6)°.

En revanche, dans le complexe dinucléaire [Rh₂^{II}(tpy)₂(CH₃CN)₄](CF₃SO₃)₄ où les deux centres Rh sont à l'état d'oxydation +II et liés par une liaison métal-métal, des angles de valence légèrement plus faibles ont été trouvés, conduisant à des longueurs Rh^{III}-N_{tpy} légèrement plus longues que celles dans le complexe **Rh-tpy**. Enfin, les angles de valence et les distances de liaison Rh^{III}-N_{tpy} dans le **Rh-tpy** sont légèrement plus grands que ceux du complexe à l'état d'oxydation Rh(I), [Rh^I(tpy)(CH₃CN)](CF₃SO₃), qui adopte à l'état solide une structure discrète de quatre unités [Rh^I(tpy)(CH₃CN)]⁺ empilées *via* une interaction tpy-tpy.³⁶

III. Propriétés spectroélectrochimiques du complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**Rh-tpy**) dans le N,N-Diméthylformamide (DMF)

Les propriétés redox du **Rh-tpy** ont été étudiées dans l'acétonitrile et le DMF. Ces solvants organiques présentent une fenêtre électrochimique plus large par rapport à l'eau et facilitent l'observation et la génération des espèces réduites du complexe de rhodium (Figure 2 et Tableau 1). Seuls seront présentés dans cette section les résultats obtenus dans le DMF, car dans le solvant CH_3CN l'espèce réduite $\text{Rh}(\text{I})$ précipite après électrolyse, ce qui a empêché sa caractérisation par spectroscopie UV-Visible.

Tableau 1. Potentiels de : **Rh-tpy**, **Rh2**, **Rubpy** et NaHA. Les potentiels sont référencés par rapport à $\text{Ag}/0,01 \text{ M AgNO}_3$ dans l'acétonitrile et par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) dans l'eau.

Composé	Solvant	Potentiels redox ($\Delta E_p/\text{mV}$) vs $\text{Ag}/0,01 \text{ M AgNO}_3$		
$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (Rh-tpy) ^{ce travail}	DMF, 0,1 M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$	$E_{p_c} = -1,13 \text{ V}$ $E_{p_a} = -0,72 \text{ V}$ ($\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$)	$E_{1/2} = -1,95 \text{ V}$ (130) (tpy/tpy^-)	
$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2](\text{BF}_4)$ (Rh2) ²⁹	CH_3CN , 0,1 M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$	$E_{p_c} = -1,28 \text{ V}$ $E_{p_a} = -0,72 \text{ V}$ ($\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$)	$E_{1/2} = -1,77 \text{ V}$ (70) (bpy/bpy^-)	$E_{1/2} = -2,01 \text{ V}$ (60) (bpy/bpy^-)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (Rubpy) ³⁹	CH_3CN , 0,1 M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$	$E_{1/2} = +0,98 \text{ V}$ (80) ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$)	$E_{1/2} = -1,64 \text{ V}$ (60) ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-$)	$E_{1/2} = -1,83$ (60) et $-2,08 \text{ V}$ (70) (bpy/bpy^-)
Composé	Solvant	Potentiels redox vs ECS		
$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2](\text{Cl})$ (Rh2) ²⁹	H_2O (pH 8)	$E_{p_c} = -0,79 \text{ V}$ $E_{p_a} = -0,25 \text{ V}$ ($\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$)		
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (Rubpy) ^{2,40}	H_2O (pH 7)	$E_{1/2} = +1,03 \text{ V}$ ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$)	$E_{1/2} = -1,50 \text{ V}$ ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-$)	
* $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (* Rubpy) ^{2,40, a}	H_2O (pH 7)	$-1,07 \text{ V}$ ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{*Ru}^{\text{II}}$)	$+0,60 \text{ V}$ ($\text{*Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-$)	
HA^- ⁴¹	H_2O (pH 3,58)	$E_{p_a} = +0,11 \text{ V}$		

^a Les potentiels d'oxydation et de réduction de l'état excité du **Rubpy** (noté ***Rubpy**) sont estimés à l'aide de la formule : $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{*Ru}^{\text{II}}) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) - E_{0,0}$ et $E_{1/2}(\text{*Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-) + E_{0,0}$. $E_{0,0}$ est le niveau d'énergie de l'état excité triplet relaxé (³MLCT) du **Rubpy** dans l'eau, qui est égal à 2,1 eV.

La courbe de voltammétrie cyclique du **Rh-tpy** dans la zone des potentiels négatifs présente un pic de réduction irréversible à $E_{p_c} = -1,13 \text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 ainsi qu'un processus redox de réduction faiblement réversible situé à un potentiel plus négatif ($E_{p_c} = -1,95 \text{ V}$). Ces deux systèmes sont facilement attribuables à la réduction à deux électrons du centre métallique ($\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$) et à la réduction à un électron du ligand terpyridine (Figure 2(A)), respectivement, par analogie avec le comportement électrochimique précédemment rapporté des complexes bis-

bipyridyle^{29-31,35,42} et bis-terpyridyle⁴³ de rhodium en solvant organique. L'irréversibilité du système $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ est le résultat d'une réaction chimique couplée au transfert d'électrons, correspondant probablement à la libération des deux ligands axiaux pour former une espèce Rh^{I} avec une géométrie plan-carré. On peut observer sur le balayage retour un pic d'oxydation irréversible à $E_{\text{pa}} = -0,70 \text{ V}$ de faible intensité, suivi d'un autre moins défini à *ca.* $-0,3 \text{ V}$, qui correspondent à la réoxydation du centre métallique ($\text{Rh}^{\text{I}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{III}}$) avec la recoordination de deux ligands exogènes, qui peuvent être le solvant (DMF) ou bien encore les ligands axiaux libérés lors de la réduction, à savoir le ligand CH_3CN et/ou un ion chlorure.

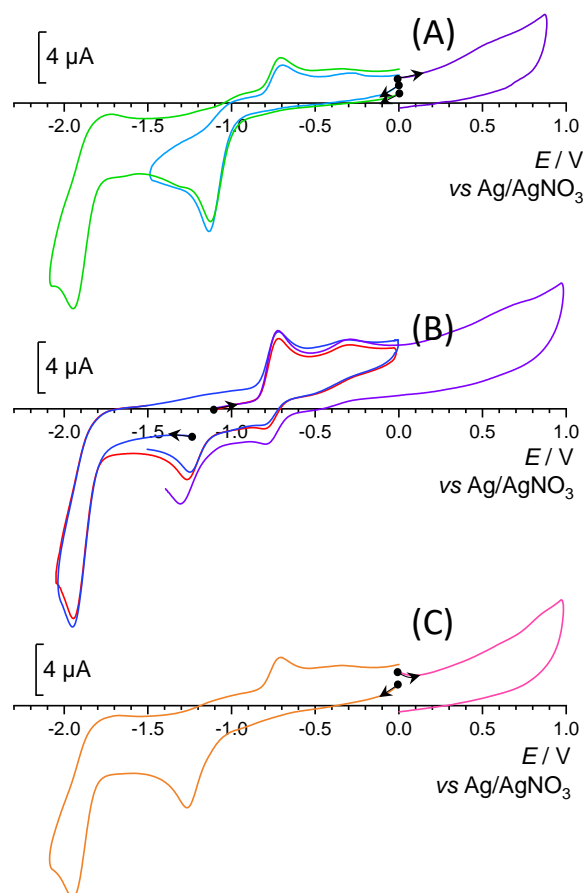


Figure 2. Voltammogrammes cycliques sur une électrode en carbone vitreux ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) (A) d'une solution de **Rh-tpy** à $0,5 \text{ mM}$ dans du DMF et du $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ à $0,1 \text{ M}$, (B) après une réduction exhaustive à deux électrons à $-1,25 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$ conduisant à la formation de l'espèce $\text{Rh}(\text{I})$ et (C) après une oxydation exhaustive retour à 0 V .

J'ai ensuite réalisé une électrolyse exhaustive de la solution à $-1,25 \text{ V}$ afin d'évaluer la stabilité de l'espèce réduite Rh^{I} du **Rh-tpy** et, si cette dernière était stable, de la caractériser par spectroscopie d'absorption UV-Visible. La caractérisation de cette espèce est importante, car c'est à partir de cette dernière que va se former l'hydrure, intermédiaire clé pour la production de H_2 . L'électrolyse exhaustive a nécessité l'échange de deux électrons par complexe de Rh^{III}

initial. Ceci est bien en accord avec la génération d'une espèce à l'état d'oxydation Rh^{I} . La Figure 3 présente les spectres d'absorption UV-Visible de la solution avant et après d'électrolyse (Figures 2(A,B)). La solution initiale de couleur jaune pâle de **Rh-tpy** absorbe très peu dans le domaine du visible et présente principalement des bandes d'absorption intenses en dessous de 350 nm. Après réduction exhaustive, une solution de couleur bleu foncé est obtenue, qui correspond à la formation de l'espèce Rh^{I} . Son spectre d'absorption est caractérisé par deux bandes d'absorption intenses à 279 et 327 nm et quatre bandes d'absorption moins intenses dans la région du visible à 384, 515, 607 et 665 nm (Figure 3). Ce spectre d'absorption UV-Visible est similaire à ceux des complexes d'halogénure de rhodium(I) terpyridine plan-carré, $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{tpy})(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br), synthétisés chimiquement par le groupe de Hartl à partir des précurseurs $[\text{Rh}(\text{X})(\text{COD})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br ; COD = cycloocta-1,5-diène) sous atmosphère inerte.⁴⁴ Cette similarité suggère fortement une structure de type $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{tpy})\text{Cl}]$ pour l'espèce de Rh^{I} électrogénérée à partir du $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]^+$, suite à la libération d'un ligand CH_3CN et d'un ligand chloro.

Les courbes de voltammétrie cyclique de la solution de Rh^{I} après électrolyse montrent la disparition totale du pic initial de réduction irréversible ($\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$), alors que le processus de réduction centré sur le ligand tpy est toujours présent, avec une intensité similaire à celle de la solution initiale de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]^+$ (Figures 2(A,B)), attestant de la stabilité du complexe dans sa forme réduite Rh^{I} sous atmosphère inerte. De plus, lors d'un balayage de $-1,1$ à 0 V, les pics d'oxydation irréversibles observés, qui correspondent à la réoxydation de l'espèce $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{tpy})\text{Cl}]$ pour reformer un complexe de Rh^{III} ($\text{Rh}^{\text{I}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{III}}$), s'accompagnent lors du balayage retour de l'apparition d'un pic de réduction $\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$, en accord avec la régénération d'une espèce Rh^{III} . Par ailleurs, la solution de $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{tpy})\text{Cl}]$ est très stable, car les spectres d'absorption UV-Vis. et les voltammogrammes cycliques de la solution électrolysée ne présentent aucune modification après plusieurs heures, lorsque celle-ci est stockée sous atmosphère inerte (en boîte à gants). En revanche, dans des conditions expérimentales similaires, des travaux antérieurs de l'équipe ont montré que les spectres d'absorption de solutions de complexes $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Rbpy})_2]^+$ électrogénérés à partir de complexes bis-bipyridyle de rhodium(III) $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Rbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ ($\text{R} = \text{diméthyle}$ ou ditertio-butyle) sont moins stables et commencent à évoluer après environ 1,5 h.³⁵ Ceci peut être causé par un effet électronique, car le ligand terpyridine, avec une capacité π -acceptrice plus importante par rapport à celle de la bipyridine, peut décharger l'excès de densité électronique du Rh^{I} vers le ligand, et contribuer ainsi à une meilleure stabilité des bas degrés d'oxydation du métal.⁴⁴ Dans ce cas, l'espèce

hydrure devrait être plus difficile à former car le centre métallique Rh(I) sera moins réactif vis-à-vis des protons. La géométrie rigide et planaire du ligand tpy peut également contribuer à une meilleure stabilité des espèces Rh^I plan-carré par rapport aux espèces $[Rh^I(Rbpy)_2]^+$ qui comportent deux ligands bidentates.

Une électrolyse exhaustive retour à $E = 0$ V permet de régénérer un complexe à l'état d'oxydation Rh^{III} . Cependant, on peut noter que la courbe de voltammétrie cyclique obtenue après réduction n'est pas tout à fait superposable à la courbe de voltammétrie cyclique initiale (Figures 2(A,C)). La réduction à deux électrons du centre métallique ($Rh^{III} \rightarrow Rh^I$) est maintenant située à un potentiel légèrement plus négatif ($E_{pa} = -1,27$ V vs Ag/AgNO₃) par rapport à la solution initiale de **Rh-tpy**, suggérant une sphère de coordination légèrement différente pour le centre métallique Rh^{III} . Les deux ligands chloro restent coordonnés au centre Rh^{III} , comme en témoigne l'absence, dans la région de potentiel positif, de l'électroactivité caractéristique des ions chlorures libres en solution dans le DMF (pic d'oxydation irréversible attendu à environ 0,7 V vs Ag/AgNO₃) (Figure 2C).³⁵ Ce faible décalage en potentiel pourrait être tributaire de la substitution du ligand axial CH₃CN initial par une molécule de solvant (DMF).

Concernant l'utilisation du complexe **Rh-tpy** en tant que catalyseur pour la réduction des protons, cette étude électrochimique montre que son activation est possible en utilisant le complexe **Rubpy** comme photosensibilisateur. En effet, le **Rh-tpy** peut être réduit en Rh(I) aussi bien par la forme réduite du **Rubpy**, $[Ru^{II}(bpy)(bpy^{\cdot-})]^+$ (noté **Rubpy^{·-}**), que par l'état excité du **Rubpy** (noté ***Ru^{II}bpy**), les deux réactions étant favorisées d'un point de vue thermodynamique. Plus précisément, si l'on considère les potentiels redox des états réduit **Rubpy^{·-}** et excité ***Ru^{II}bpy** dans l'eau ($E_{1/2} (Ru^{II}/Ru^{\cdot-}) = -1,50$ V et $E_{1/2} (Ru^{III}/*Ru^{II}) = -1,07$ V vs ECS,² voir Tableau 1) et le potentiel de réduction du **Rh-tpy** ($E_{pc} (Rh^{III}/Rh^I)$ de $-1,13$ V vs Ag/AgNO₃ dans le DMF soit environ $-0,83$ V vs ECS (ceci n'est qu'une approximation car les ligands chloro au cours de la photocatalyse en solvant aqueux peuvent être échangés par des molécules d'eau), les forces motrices (ΔG_0) sont clairement exergoniques avec des valeurs de $-0,67$ et $-0,24$ eV, respectivement. Des informations sur le mécanisme photocatalytique du système **Rubpy/Rh-tpy/HA⁻/H₂A** seront apportées par des études photophysiques (*vide infra*).

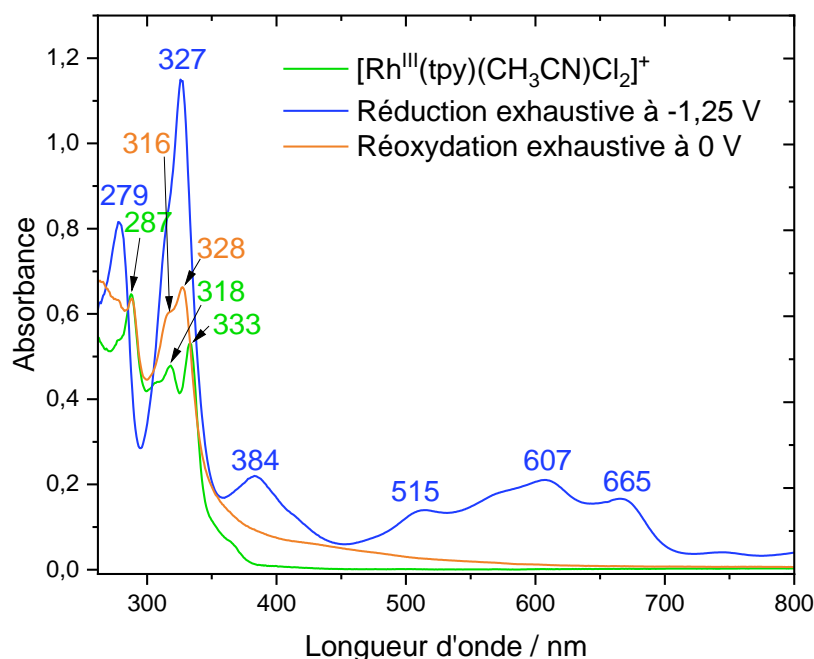


Figure 3. Spectres d'absorption UV-Vis. d'une solution de **Rh-tpy** à 0,5 mM dans du DMF et du $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ à 0,1 M, avant (courbe verte) et après une réduction exhaustive à deux électrons à -1,25 V vs Ag/AgNO_3 conduisant à la formation de $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{tpy})\text{Cl}]$ (courbe bleue), suivie d'une oxydation exhaustive retour à 0 V (courbe orange). Trajet optique = 1 mm.

IV. Production photo-induite de dihydrogène à partir de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**Rubpy**), de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**Rh-tpy**) et d'ascorbate dans l'eau

L'activité catalytique du **Rh-tpy** pour la production photo-induite de H_2 a été évaluée en présence du PS **Rubpy** et d'ascorbate de sodium comme DS dans des solutions aqueuses dégazées d'un volume de 5 mL, à 298 K sous irradiation de lumière visible (400 - 700 nm). La production de H_2 en phase gaz a été quantifiée par chromatographie en phase gazeuse au cours de l'irradiation. A partir de la quantité de H_2 produite, le nombre de cycles catalytiques ou « turnover number » (TON) et la fréquence initiale de cycles catalytiques ou « turnover frequency » (TOF) par molécule de catalyseur (TON_{Cat} et TOF_{Cat}) ont été calculés. Ces valeurs caractérisent les performances du système photocatalytique (voir Partie expérimentale et Tableau 2).

Tableau 2. Activités photocatalytiques pour la production de dihydrogène des systèmes étudiés dans ce travail, en termes de TON_{Cat} , TOF_{Cat} , n_{H_2} et V_{H_2} . Les expériences ont été réalisées à 25°C dans une solution aqueuse dégazée (5 mL) tamponnée avec 1,1 M de DS NaHA/H₂A^a ou avec 1 M d'acétate de sodium et 0,1 M de DS NaHA/H₂A^b, contenant le PS [Ru^{II}(bpy)₃]Cl₂ (**Rubpy**, 530 μM) et un catalyseur (Cat), [Rh^{III}(tpy)(CH₃CN)Cl₂](CF₃SO₃) (**Rh-tpy**), ou [Rh^{III}(dmbpy)₂Cl₂]Cl (**Rh2**) à différentes concentrations sous irradiation de lumière visible ($\lambda = 400 - 700$ nm). Les données obtenues dans les travaux antérieurs de l'équipe EMPRE avec le catalyseur [Co^{III}(CR14)Cl₂]Cl (**Co**)⁴⁵ sont également incluses dans ce tableau pour comparaison.

PS (μM)	Cat (μM)	pH	Ratio PS/Cat	$\text{TON}_{\text{Cat}}^c$ ($\text{TON}_{\text{Cat}}^*$) ^d	$\text{TOF}_{\text{Cat}}^c$ initial	$n_{\text{H}_2}^c$ ($n_{\text{H}_2}^*$) ^d μmol	$V_{\text{H}_2}^c$ ($V_{\text{H}_2}^*$) ^d mL	Temps Irrad. ^e
Rubpy (530)	-	4,5 ^b	-	-	-	6,14	0,15	21,0 h
Rubpy (530)	Rh-tpy (10)	4,0 ^a	53/1	220	95	11,0	0,27	21,7 h
	Rh-tpy (10)	4,0 ^b	53/1	379	38	18,9	0,46	22,2 h
	Rh-tpy (10)	4,5 ^b	53/1	423 (300)	21	21,1 (14,96)	0,52 (0,37)	21,5 h
	Rh-tpy (10) avec Hg	4,5 ^b	53/1	433 (309)	39	21,6 (15,46)	0,53 (0,38)	23,0 h
Rubpy (530)	Rh-tpy (10)	4,8 ^b	53/1	333	26	16,7	0,27	22,7 h
Rubpy (530)	Rh-tpy (1)	4,5 ^b	530/1	2242 (1012)	2000	11,2 (5,06)	0,27 (0,12)	22,3 h
	Rh-tpy (5)	4,5 ^b	106/1	804 (558)	293	20,1 (13,96)	0,49 (0,34)	25,0 h
Rubpy (530)	Rh2 (1)	4,5 ^b	530/1	2010 (772)	6664	10,0 (3,86)	0,24 (0,09)	22,0 h
	Rh2 (5)	4,5 ^b	106/1	1023 (778)	1492	25,6 (19,46)	0,62 (0,48)	24,0 h
	Rh2 (10)	4,5 ^b	53/1	1261 (1139)	639	63,1 (56,96)	1,55 (1,40)	21,7 h
Rubpy (500)	-	4,5	-	-	-	-	0,13	21 h
	Co (5)	4,5	100/1	2034 (1822)	2250	51,0 (45,7)	1,25 (1,12)	22 h
	Co (10)	4,5	50/1	1192 (1086)	900	59,6 (54,3)	1,46 (1,33)	22 h
	Co (50)	4,5	10/1	912 (890)	240	228,2 (222,9)	5,59 (5,46)	22 h

^c TON_{Cat} et TOF_{Cat} sont respectivement le nombre maximal de cycles catalytiques et de fréquence de cycles initiale ($\text{TOF}_{\text{Cat}} = \text{TON}_{\text{Cat}} \text{h}^{-1}$) par catalyseur présentés par le système, n_{H_2} et V_{H_2} le nombre total de moles et le volume total de H₂ produits par le système jusqu'à l'arrêt du dégagement gazeux. ^d $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$, $n_{\text{H}_2}^*$ et $V_{\text{H}_2}^*$ sont les valeurs corrigées de TON_{Cat} , n_{H_2} et v_{H_2} , respectivement, obtenues en soustrayant la production de H₂ provenant du **Rubpy** sans catalyseur. ^e Temps irradiad : temps d'irradiation après lequel la production de H₂ a cessé.

Dans de tels systèmes à trois composants en milieu aqueux, plusieurs paramètres peuvent varier, à savoir les concentrations respectives des trois composants, donc le rapport de concentration DS/PS/Cat, le pH de la solution, etc. Varier les concentrations des différents constituants aura une incidence sur les valeurs de TON_{Cat} et TOF_{Cat} . Les expériences précédentes menées par notre équipe avec le catalyseur **Rh2**^{29,30} et les catalyseurs de cobalt⁴⁶⁻⁵⁰ ont souvent été conduites en très large excès de DS dans un tampon HA⁻/H₂A à la concentration totale de 1,1 M avec une concentration en PS **Rubpy** à 500 μM, c'est-à-dire en excès par rapport au catalyseur (concentration entre 100 et 1 μM). Le pH optimal dans ces conditions était de 4,0. J'ai subséquentement commencé par étudier l'activité catalytique du **Rh-tpy** dans ce même milieu, à savoir en tampon HA⁻/H₂A à 1,1 M, à pH 4,0, avec 530 μM de

PS (Tableau 2). Avec une concentration en catalyseur de $10 \mu\text{M}$, dans ces conditions, le système **Rubpy**/**Rh-tpy**/ $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ affiche $220 \text{TON}_{\text{Cat}}$ après 22 h d'irradiation (Figure 4).

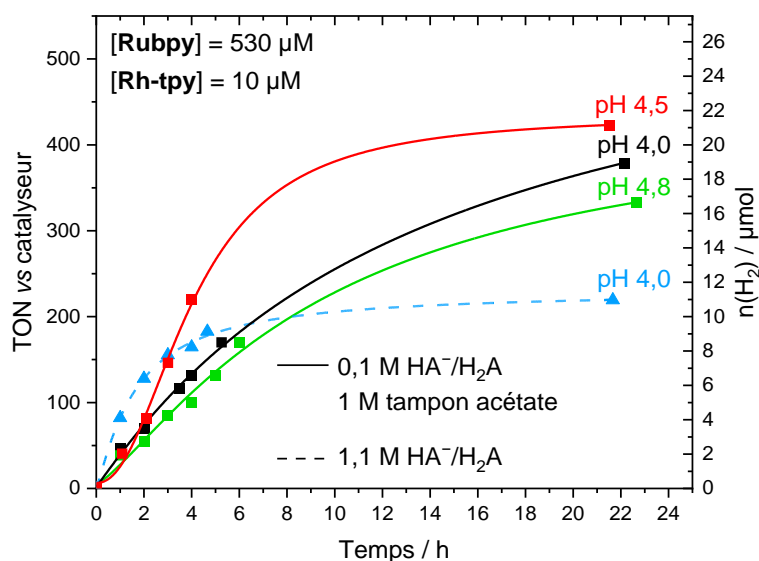


Figure 4. Production photocatalytique de dihydrogène (TON_{Cat}) en fonction du temps sous une irradiation de 400 - 700 nm à partir d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**Rubpy**, $530 \mu\text{M}$) et de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{MeCN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**Rh-tpy**, $10 \mu\text{M}$) contenant un tampon acétate (1 M) et $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (0,1 M) (traits pleins) à différents pH (4,0 ; 4,5 ; 4,8) ou seulement un tampon de $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (1,1 M) à pH 4,0 (traits pointillés).

Cependant, 90 % de la quantité totale de H_2 ont été atteints après 6 h d'irradiation et la stabilité du système photocatalytique ne dépassait pas 7 - 8 h environ. Cette désactivation du système est principalement tributaire de la faible stabilité bien connue de l'état réduit **Rubpy**⁻ dans l'eau acide, générée lors du piégeage réducteur du ***Rubpy** par le DS HA^- (*vide infra*), qui subit facilement une substitution de ligand par des molécules de solvant et/ou des anions tels que HA^- , comme discuté dans le chapitre précédent.^{51,52} L'enregistrement du spectre d'absorption UV-Vis. de la solution photocatalytique après 22 h montre bien la transformation complète du **Rubpy** avec la disparition de la bande d'absorption initiale à 450 nm du **Rubpy** et l'apparition d'un nouvel épaulement à 473 nm, avec une intensité plus faible, qui correspond à la formation d'espèces bis-bipyridyle de Ru(II), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{X})_2]^{n+}$ (Figure 5(A)). Un moyen de ralentir la dégradation du PS **Rubpy** et ainsi améliorer la stabilité du système photocatalytique, est de diminuer drastiquement la concentration du DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ tout en maintenant sa concentration en large excès par rapport au PS. Une concentration en $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ divisée par onze a donc été utilisée, soit 0,1 M. La solution aqueuse a été tamponnée avec un tampon acétate (1 M) à pH 4,0 afin de maintenir le pH constant pendant toute la durée de la photocatalyse.

Ces conditions ont déjà été utilisées par le passé pour plusieurs systèmes photocatalytiques pour la production de H_2 impliquant des catalyseurs au cobalt.^{45,51,53-55} Dans ces conditions, le système photocatalytique **Rubpy** (530 μM)/**Rh-tpy** (10 μM) est nettement plus stable avec une production de H_2 qui est toujours maintenue après 22 h d'irradiation. A ce stade, la valeur de TON_{Cat} obtenue de 380 est presque deux fois plus élevée que celle obtenue dans le tampon $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à 1,1 M, ce qui est cohérent avec un PS **Rubpy** nettement moins dégradé après 22 h d'irradiation (Figure 5(B)).

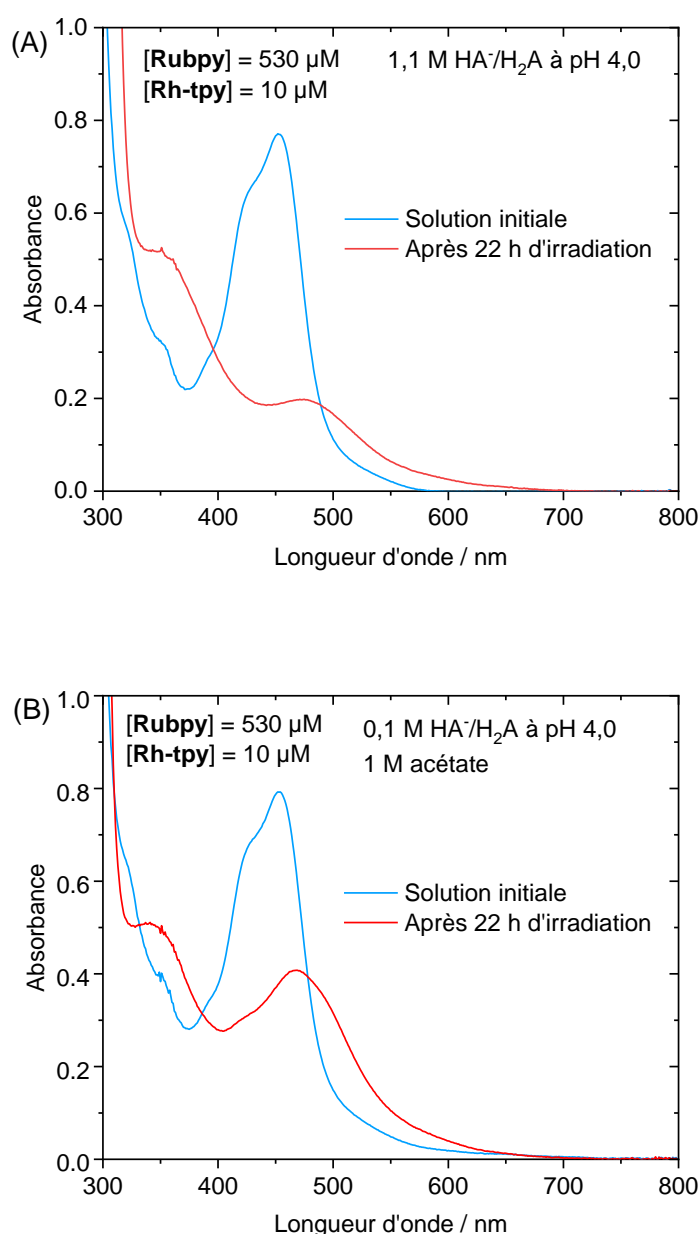


Figure 5. Spectres d'absorption UV-Vis. du (A) **Rubpy** (530 μM) dans une solution aqueuse contenant le DS $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (1,1 M) à pH 4,0 en présence de **Rh-tpy** (10 μM), (B) **Rubpy** (530 μM) dans un tampon acétate (1 M) à pH 4,0 contenant le DS $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (0,1 M) en présence de **Rh-tpy** (10 μM), solutions initiales et après 22 h d'irradiation. Trajet optique = 1 mm.

Le fait de diviser par onze la concentration en DS doit limiter la formation du PS réduit et donc la production de H₂. Comme attendu, la valeur du TOF_{Cat} initial est bien inférieure à celle obtenue dans le tampon HA⁻/H₂A à 1,1 M (38 vs 95 TOF_{Cat}, respectivement, voir Tableau 2). Des expériences ont ultérieurement été réalisées en faisant varier le pH dans le tampon acétate à 1 M contenant le mélange HA⁻/H₂A à 0,1 M afin de déterminer si les performances du système photocatalytique pouvaient encore être améliorées. Le pH 4,5 conduit à la valeur de TON_{Cat} la plus élevée de 423 après 22 h d'irradiation. En revanche, si le pH atteint 4,8, une diminution de la valeur du TON_{Cat} est observée (Figure 4). Les expériences suivantes de photocatalyse ont donc été réalisées à un pH de 4,5. De manière générale, le pH optimal pour la photocatalyse est gouverné par un équilibre délicat entre la réactivité du catalyseur (génération de l'espèce hydrure Rh^{III}-H) et l'efficacité du processus de transfert d'électrons photo-induit, qui est lui-même dépendant de la concentration de la forme protonée et non protonée du DS.^{33,56} Si la protonation du catalyseur, c'est-à-dire la catalyse de formation de H₂, est favorisée en milieu acide, la concentration du donneur d'électron sacrificiel (*e.g.* l'ascorbate) est plus faible, ce qui défavorise la génération du PS sous sa forme réduite, **Rubpy**⁻, et donc la réduction du catalyseur. A l'inverse, dans des conditions moins acides, la concentration en ascorbate est plus élevée, ce qui rend le piégeage ou la régénération des PSs plus efficace, mais la concentration en protons est plus faible, ce qui diminue l'activité du catalyseur pour la production de H₂.

Une fois le pH optimal de 4,5 déterminé, j'ai ensuite réalisé une expérience de contrôle afin d'exclure la formation de colloïdes Rh⁰ qui seraient formés suite à la décomposition du complexe **Rh-tpy** au cours de la photocatalyse. L'expérience a été réalisée avec 530 μM de **Rubpy** et 10 μM de **Rh-tpy** dans un tampon acétate (0,1 M) contenant le couple HA⁻/H₂A (0,1 M) à pH 4,5, en présence d'un excès de mercure (Figure 6). En effet, un moyen de désactiver les colloïdes Rh⁰, qui sont connus pour catalyser la réduction des protons en H₂, est d'ajouter du mercure dans la solution, ce dernier générant un amalgame avec le mercure qui est inactif pour la catalyse.^{57,58} Il s'avère que la présence de mercure n'a pas d'influence sur le comportement photocatalytique du système **Rubpy/Rh-tpy/HA⁻/H₂A**, ce qui confirme qu'il n'y a pas formation de rhodium colloïdal au cours de la photocatalyse. La production de H₂ est donc bien catalysée par le catalyseur moléculaire **Rh-tpy**.

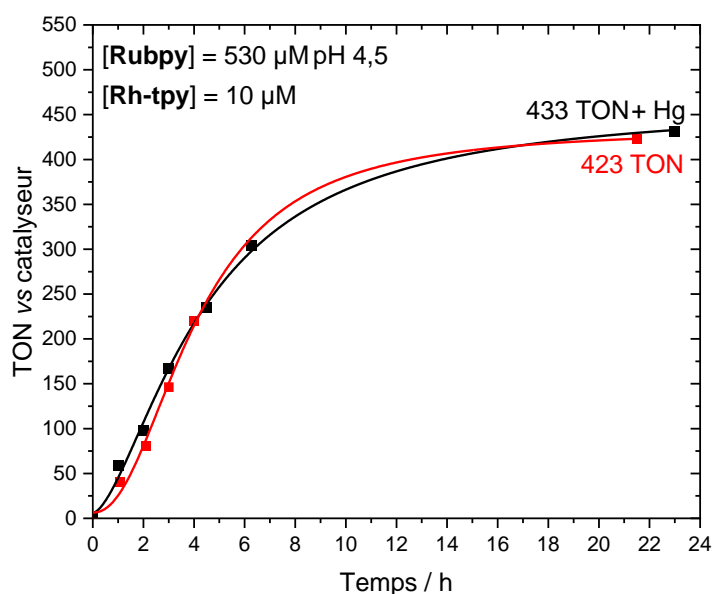


Figure 6. Production photocatalytique de dihydrogène (TON_{Cat}) en fonction du temps sous irradiation à 400 - 700 nm à partir d'un tampon aqueux acétate à 1 M dégazé (5 mL) à pH 4,5 contenant le mélange NaHA/H₂A (0,1 M), en présence de **Rubpy** (530 µM) et de **Rh-tpy** (10 µM) avec (courbe noire) et sans (courbe rouge) une goutte de mercure.

D'autres expériences ont été réalisées en faisant varier la concentration en catalyseur tout en maintenant constante la concentration du PS **Rubpy** (Figure 7). Des concentrations plus faibles en catalyseur **Rh-tpy** de 5 et 1 µM ont été utilisées. Baisser la concentration du catalyseur conduit à l'augmentation du ratio des concentrations PS/Cat, ce qui entraîne une augmentation drastique des valeurs de TON_{Cat} qui atteignent 804 et 2 242, à respectivement 5 et 1 µM, après 22 - 25 h d'irradiation. Cette forte augmentation des valeurs de TON_{Cat} lorsque le rapport PS/Cat augmente, condition favorisant la réduction du catalyseur, a été déjà observée dans de nombreux systèmes photocatalytiques moléculaires employant des catalyseurs de rhodium^{6,29} ou de cobalt.^{45,48-52,59-65} Cependant, dans la majorité des études, ces valeurs ne prennent pas en compte la quantité de H₂ qui provient uniquement du PS **Rubpy** en présence de DS et en l'absence de catalyseur. En effet, alors que les expériences de contrôle en l'absence de **Rubpy** ou de DS HA⁻ ne produisent pas de H₂, une certaine quantité de H₂ est toujours générée à partir de solutions contenant uniquement du **Rubpy** à une concentration de 500 µM en présence du tampon HA⁻/H₂A (Tableau 2, Figure 7(B)). Si cette quantité est souvent négligeable lorsque le catalyseur est assez concentré, soit 100 – 50 µM, elle devient non négligeable pour des faibles concentrations en catalyseur, d'autant plus si ce dernier n'est pas très performant. Dans cette étude, la quantité de H₂ générée par le système **Rubpy**/HA⁻/H₂A est loin d'être négligeable, car elle représente environ 30 % du H₂ produit pour les

concentrations en catalyseur de 10 et 5 μM et plus de la moitié (55 %) pour la plus faible concentration de 1 μM . Par conséquent, il est de bon aloi de ne point faire montre d'incurie et de donner les valeurs réelles de TON_{Cat} (désignées par $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$), c'est-à-dire recalculées en soustrayant la quantité de H_2 provenant du **Rubpy**, qui sont donc de 300, 558, et 1 012 à 10, 5 et 1 μM , respectivement (Tableau 2).

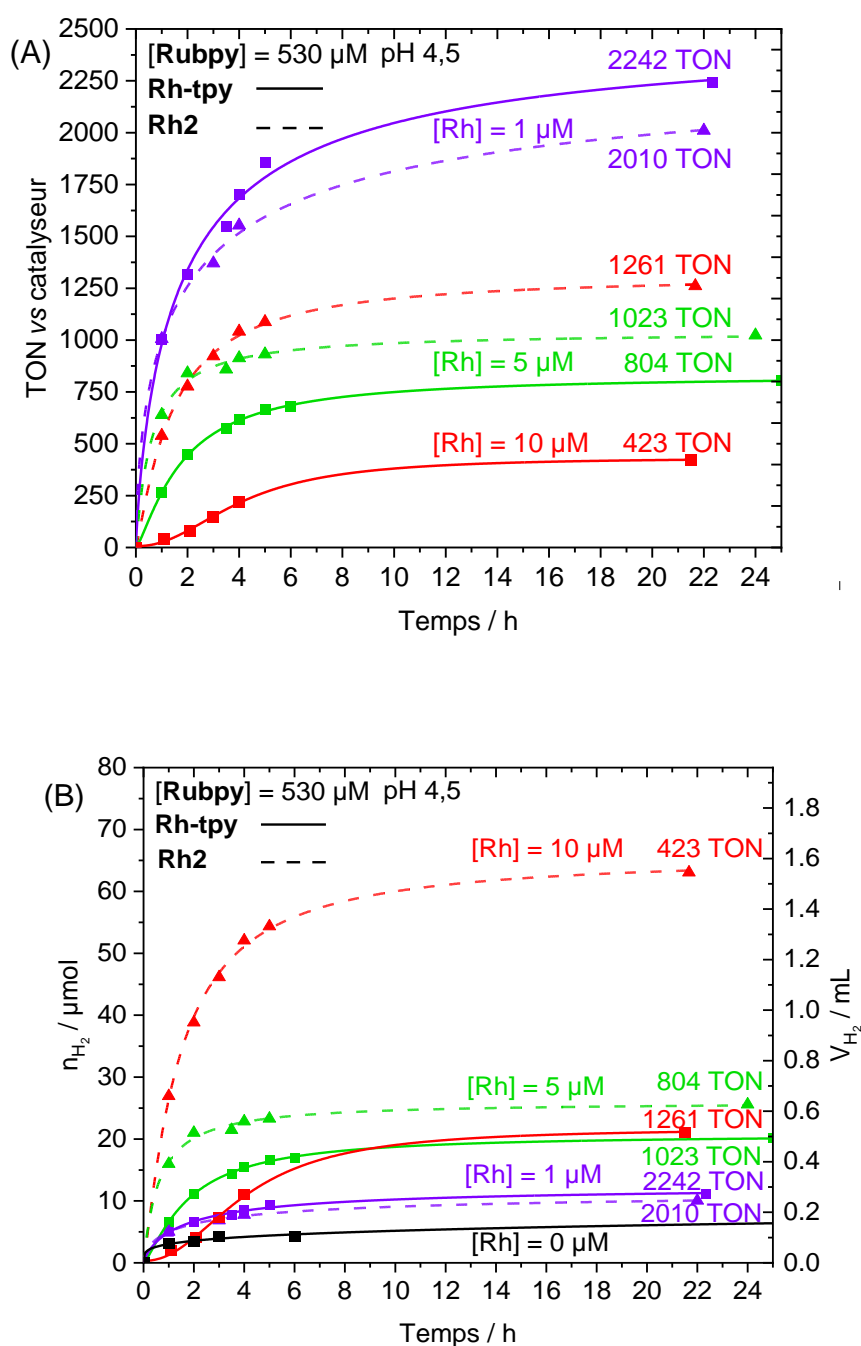


Figure 7. Production photocatalytique de dihydrogène en fonction du temps sous irradiation à 400 - 700 nm à partir d'un tampon acétate à 1 M dégazé (5 mL) à pH 4,5 contenant le DS NaHA/H₂A (0,1 M), en présence de **Rubpy** (530 μM) et de **Rh-tpy** à 10, 5 et 1 μM : (A) TON_{Cat} et (B) n_{H_2} et V_{H_2} .

Là encore, la dégradation du PS est très probablement le principal facteur limitant la production de H₂ après 22 h.⁵⁶ En effet, les spectres d'absorption UV-Vis. enregistrés à la fin de la photocatalyse pour les trois concentrations en catalyseur (10, 5 et 1 μM) montrent que le PS **Rubpy** est partiellement transformé en espèce Ru bis-bipyridine et que cette transformation est d'autant plus importante que la concentration en catalyseur est faible (Figure 8).⁴⁵

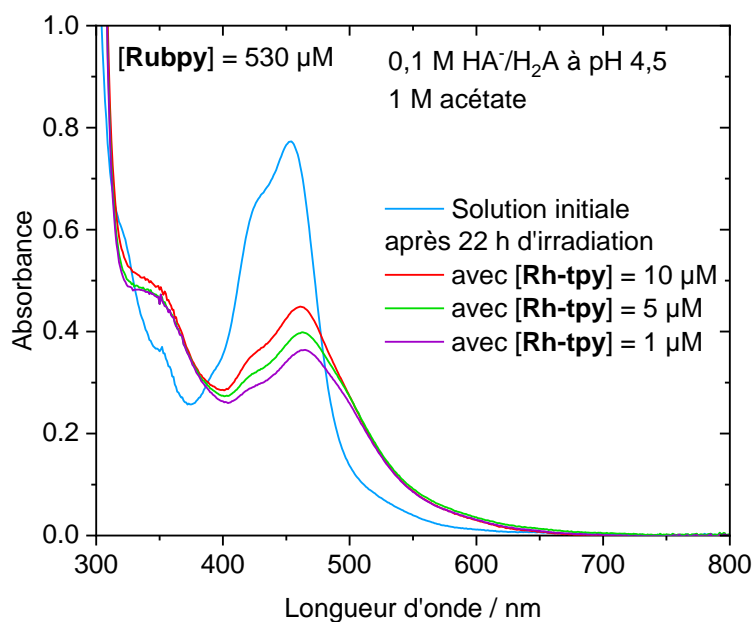


Figure 8. Spectres d'absorption UV-Vis. du **Rubpy** (530 μM) dans un tampon acétate (1 M) à pH 4,5 contenant le couple NaHA/H₂A (0,1 M), solution initiale et après environ 22 h d'irradiation avec du **Rh-tpy** à différentes concentrations (10, 5 et 1 μM). Trajet optique = 1 mm.

Etant donné que le complexe **Rh2** est l'un des catalyseurs de production de H₂ à base de rhodium les plus efficaces fonctionnant dans l'eau en association avec un PS moléculaire,^{6,29,30,33} nous avons souhaité comparer les performances du système photocatalytique **Rubpy/Rh-tpy/HA⁻/H₂A** avec celles du **Rh2** dans les mêmes conditions expérimentales (Tableau 2). Les expériences antérieures de notre équipe EMPRE avec le système **Rubpy/Rh2/HA⁻/H₂A** avaient uniquement été réalisées dans l'eau tamponnée avec 1,1 M de DS HA⁻/H₂A. J'ai donc réalisé de nouvelles expériences de photocatalyse avec le système **Rubpy/Rh2/HA⁻/H₂A** dans un tampon acétate 1 M contenant 0,1 M du mélange HA⁻/H₂A à pH 4,5. Il s'avère qu'à la concentration la plus élevée de 10 μM, le catalyseur **Rh2** est significativement plus actif que le catalyseur **Rh-tpy** avec 1 140 TON_{Cat}*, comparé à 300 pour le **Rh-tpy**. Cependant, lorsque la concentration en catalyseur **Rh2** diminue, les valeurs de TON_{Cat}* diminuent également à environ 780 et 770 pour les concentrations de 5 μM et 1 μM, respectivement (Figure 7). Ces résultats avec le catalyseur **Rh2** ne suivent donc pas la tendance

précédemment observée pour le **Rh-tpy** et lors des études antérieures avec le **Rh2** dans le tampon $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à 1,1 M,²⁹ c'est-à-dire une augmentation des valeurs de TON_{Cat} lorsque la concentration en catalyseur diminue. Ils traduisent probablement le fait que le catalyseur **Rh2** est moins stable et se décompose plus rapidement à faible concentration. Ainsi, dans ces conditions expérimentales, le **Rh-tpy** est moins efficace que le **Rh2** aux concentrations les plus élevées de 10 et 5 μM ($\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ de 300 et 558 avec le **Rh-tpy**, comparé à 1 140 et 778 avec le **Rh2**), mais son activité rivalise avec celle du **Rh2** dans des conditions plus diluées (pour 1 μM , $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ de 1 012 avec le **Rh-tpy** contre 772 avec le **Rh2**). Ces résultats pourraient s'expliquer par la plus grande stabilité des espèces réduites Rh^{I} dans le cas du **Rh-tpy** par rapport au **Rh2**, comme ceci a été montré dans le DMF lors des mesures électrochimiques (*vide supra*). Par conséquent, l'utilisation d'un ligand tridenté tpy par rapport aux ligands bidentés bpy semble conduire à un catalyseur de réduction des protons moins actif mais potentiellement plus stable en milieu aqueux. Cependant, ces remarques sont à pondérer du fait que la faible stabilité du PS **Rubpy** ne permet pas de comparer la stabilité à long terme des catalyseurs **Rh-tpy** et **Rh2**. Pour réaliser de telles études, un PS plus stable dans l'eau devrait être employé comme le colorant organique tri-aza-triangulénium (*i.e.* TATA⁺). Cependant, ce PS ne permettra pas une réduction efficace des catalyseurs de rhodium, car le potentiel de réduction du TATA⁺ est moins négatif que celui du **Rubpy**.⁴⁵

Les performances photocatalytiques des différents systèmes à trois composants pour la production de H_2 en solution homogène impliquant un catalyseur moléculaire de rhodium (**Rh1-24**, Schéma 1) précédemment publiées ont été résumées dans les Tableaux 3 et 4. Le but est de comparer l'efficacité de ces systèmes avec ceux employant le **Rh2** et le **Rh-tpy**. Les Tableaux 3 et 4 résument respectivement les performances en solution hydro-organique (**Rh11-24**, Schéma 1(b)) et en solution purement aqueuse (**Rh1-10**, Schéma 1(a)) de ces systèmes. Le Schéma 4 présente les structures des différents photosensibilisateurs moléculaires qui ont été utilisés avec ces catalyseurs de rhodium. En milieu hydro-organique, les principaux PSs employés sont les complexes hétéroleptiques cyclométalliques d'iridium(III) de type $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$ = ligand phénylpyridine et $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = ligand bipyridine) avec divers substituants, bien qu'il existe quelques exemples ayant recours à des complexes de cuivre.^{9,10,13} En solution purement aqueuse, la plupart des systèmes reposent sur l'utilisation du PS **Rubpy**. Une comparaison de l'efficacité des différents systèmes entre eux basée sur les valeurs de TON_{Cat} n'est pas très précise et donne simplement une tendance, car les conditions expérimentales ne sont jamais les mêmes d'un système à l'autre (dispositif photocatalytique,

nature et puissance de la lampe d'irradiation, etc.). Les valeurs de TON_{Cat} sont également fortement dépendantes des concentrations des différents constituants DS, PS et Cat, du ratio PS/Cat, de la nature du solvant et du DS, et de la stabilité à long terme du PS.

Tableau 3. Résumé des conditions expérimentales et des performances photocatalytiques des différents systèmes à trois composants (DS/PS/Cat) utilisant des catalyseurs de Rh en solution hydro-organique.

Conc. PS	Conc. Cat	Ratio PS/Cat	Conc. DS	Solvant	Source Irrad. (λ)	TON _{Cat}	V _{H₂} en mL (heures)	Vol. de solution, mL	Auteur (année)
[Ir(ppy) ₂ (m-dmbpy)] ⁺ (Ir3) 100 μ M	[Rh(bpy) ₃] ³⁺ (Rh1) 100 μ M	1/1	TEOA 0,6 M	MeCN/H ₂ O 9/1	LED bleue (460 nm)	70	1,72 (20)	10	Bernhard (2008) ⁶
[Ir(MeO-mppy) ₂ (bpy)] ⁺ (Ir4) 100 μ M	[Rh(dfppy) ₃] ³⁺ (Rh12) 100 μ M	1/1	TEOA 0,6 M	MeCN/H ₂ O 9/1		60	1,47 (20)		
Ir3 100 μ M	[Rh(dMeObpy) ₃] ³⁺ (Rh13) 100 μ M	1/1	TEOA 0,6 M	MeCN/H ₂ O 9/1		40	0,98 (20)		
[Ir(f-mppy) ₂ (dtbbpy)] ⁺ (Ir5) 100 μ M	[Rh(dtbbpy) ₃] ³⁺ (Rh11) 100 μ M	1/1	TEOA 0,6 M	MeCN/H ₂ O 9/1		150	3,68 (20)		
Ir5 150 μ M	Rh11 50 μ M	3/1	TEA 0,6 M	THF/H ₂ O 8/2		5196	63,7 (20)		
[Ir(ppy) ₂ (dhpdbpy)] ⁺ (Ir6) 1 mM	[Rh(dhpdbpy) ₂ Cl ₂] ⁺ (Rh14) 62,5 μ M	16/1	Acide oxalique 75 mM	Tol/H ₂ O/ Oct-OH/ Oct-NH ₂ 3,8/4/0,2/1		400	5,51 (17)	9	Bernhard (2017) ⁷
[Ir(ppy) ₂ (bpy)] ⁺ (Ir2) 500 μ M	[Rh ₂ (μ -OAc) ₄ (H ₂ O) ₂] (Rh5) 5 μ M	100/1	TEA 0,36 M	THF/H ₂ O 68/32	Lampe Xe (> 380 nm)	3857	9,45 (12)	10	Kataoka (2019) ¹²
	[Rh ₂ (μ -CF ₃ CO ₂) ₄ (H ₂ O) ₂] (Rh15) 5 μ M	100/1				3334	8,18 (12)		
	[Rh ₂ (μ -CCl ₃ CO ₂) ₄ (H ₂ O) ₂] (Rh16) 5 μ M	100/1				3138	7,69 (12)		
	Rh11 10 μ M	50/1				2362	5,79 (12)		
[Ir(ppy) ₂ (dmbpy)] ⁺ (Ir7) 500 μ M	Rh5 5 μ M	100/1	TEA 0,36 M	THF/H ₂ O 68/32	Lampe Xe (> 380 nm)	~6500	~15,9 (12)	10	Kataoka (2019) ¹¹
[Ir(ppy) ₂ (dtbbpy)] ⁺ (Ir1) 500 μ M						9886	24,2 (12)		
Ir1 50 μ M	[Rh ₂ (μ -OAc) ₂ (OAc) ₂] (Rh17) 50 μ M	1/1	TEA 0,6 M	THF/H ₂ O 8/2	Soleil artificiel (> 350 nm)	16	0,20 (20)	10	Wang (2012) ⁵
	[Rh ₂ (bpy) ₂ (μ -OAc) ₄ (OAc) ₂] (Rh8) 50 μ M					62	0,76 (20)		
	[Rh ₂ (phen) ₂ (μ -OAc) ₂ (OAc) ₂] (Rh9) 50 μ M					379	4,64 (20)		
Ir2 926 μ M	[Rh(py) ₄ Cl ₂] ⁺ (Rh18) 926 μ M	1/1	TEOA 0,56 M	MeCN/H ₂ O 9/1	LED (450 nm)	~15	~7,35 (3)	21,6	Kozlova (2016) ¹⁶
	[Rh(4-pic) ₄ Cl ₂] ⁺ (Rh19) 926 μ M					~16	~7,84 (3)		
	Rh19 ^a 926 μ M					100	49,0 (5,5)		
	[Rh(3-pic) ₄ Cl ₂] ⁺ (Rh20) 926 μ M					~18	~8,82 (3)		
	[Rh(4-pyCOOH) ₃ (4-pyCOO)Cl ₂] ⁺ (Rh21) 926 μ M					~18,5	~9,07 (3)		

Ir2 926 μ M	[RhCl(H₂O)₂(py)₃]⁺ (Rh22) 926 μ M	1/1	TEOA 0,56 M	MeCN/H ₂ O 9/1	LED (450 nm)	~15	~7,35 (1)	21,6	Vasilchenko & Kozlova (2018) ¹⁵
[Cu(Xantphos)(biq)]⁺ (Cu1) 360 μ M	[Rh(dmbpy)₂Cl₂]⁺ (Rh2) 1 μ M	360/1	DMA 1,57 M	DMF/H ₂ O 96/4	LED bleue (447,5 nm)	140	0,017 (1)	5,1	White (2018) ⁹
	Rh2 5 μ M	72/1				72	0,044 (1)		
	Rh2 10 μ M	36/1				53	0,066 (1)		
	Rh2 36 μ M	10/1				25	0,11 (1)		
	[Rh(bpy)₂Cl₂]⁺ (Rh23) 36 μ M	10/1				22	0,10 (1)		
	[Rh(dmebpy)₂Cl₂]⁺ (Rh24) 36 μ M	10/1				43	0,19 (1)		
Cu1 360 μ M	Rh2 36 μ M	10/1	DMA 1,55 M	DMF/H ₂ O 96/4	LED bleue (447,5 nm)	260	1,18 (3)	5,1	White (2019) ¹⁰
[Cu(Nixantphos)(biq)]⁺ (Cu2) 360 μ M						180	0,81 (3)		
Cu1 360 μ M	Rh2 36 μ M	10/1	DMA 0,8 M	DMF/H ₂ O 96/4	LED bleue (447,5 nm)	151	0,69 (3)	5,1	White (2020) ¹³
			<i>p</i> -DMT 0,8 M			197	0,88 (3)		

TON_{cat} est le nombre maximal de cycles catalytiques par catalyseur présenté par le système. V_{H₂} est le volume total de H₂ produit après un temps d'irradiation donné. bpy est la 2,2'-bipyridine, dmbpy est la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine, m-dmbpy est la 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine, dtbbpy est la 4,4'-di-tertbutyl-2,2'-bipyridine, dfbpy est la 5,5'-difluoro-2,2'-bipyridine, dMeObpy est la 5,5'-diméthoxy-2, 2'-bipyridine, ppy est la 2-phénylpyridine, MeO-mppy est la 5-méthyl-2-(4-méthoxyphényl)pyridine, f-mppy est la 5-méthyl-2-(4-fluorophényl)pyridine, dhpdbpy est la 4,4'-diheptadécyl-2,2'-bipyridine, dmebpy est la 2,2'-bipyridine-4,4'-diméthyl ester, py est la pyridine, 4-pic est la 4-picoline, 3-pic est la 3-picoline, 4-pyCOOH est l'acide pyridine-4-carboxylique, Xantphos est le 4,5-bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène, Nixantphos est le 4,6-bis(diphénylphosphino)-10H-phénoxazine, biq est la 2,2'-biquinoline, OAc est l'acétate, phen est la phénanthroline, tol est le toluène, oct-OH est le 1-octanol, Oct-NH₂ est la 1-octylamine, THF est le tétrahydrofurane, DMF est le N,N-diméthylformamide, TEOA est la triéthanolamine, TEA est la triéthylamine, DMA est la N,N-diméthylaniline, *p*-DMT est la N,N-diméthyl-*p*-toluidine.

^a Addition de 4-picoline (2 M).

Tableau 4. Résumé des conditions expérimentales et des performances photocatalytiques de divers systèmes à trois composants (DS/PS/Cat) utilisant des catalyseurs de Rh en solution aqueuse pure.

Conc. PS	Conc. Cat	Ratio PS/Cat	Conc. DS	pH	Source Irrad. (λ)	TON _{Cat}	V _{H₂} en mL (Heures)	Vol de solution	Auteur (Année)
[Ru(bpy) ₃] ²⁺ (Rubpy) 440 μ M	[Rh(bpy) ₃] ³⁺ (Rh1) ^a 1,56 mM	1/3,5	EDTA 0,2 M	5,2	Lampe halogène (> 400 nm)	6	1,6 (3)	7	Lehn & Sauvage (1979) ²
Rubpy 190 μ M	[RhCl(dpm) ₃] ³⁺ (Rh4) 190 μ M	1/1	H ₂ A 0,1 M	5,0	Lampe projecteur (> 408 nm)	1000	18,6 (1,55)	4	Oishi (1987) ²⁵
Rubpy 667 μ M	Rh4 167 μ M	4/1	H ₂ A 16,7 mM	4,5	Lampe halogène W (> 400 nm)	> 2000	> 24,5 (4)	3	Bauer (1994) ²⁶
Rubpy 40 μ bpym	[Rh ₂ (μ -OAc) ₄ (H ₂ O) ₂] (Rh5) ^b 0,1 mM	1/2,5	EDTA 30 mM	5,0 ^c	Lampe Xe (240 - 550 nm)	4,0	0,178 (6)	10	Sakai (2010) ²⁷
	[Rh ₂ (μ -gly) ₄ (H ₂ O) ₂] (Rh6) ^b 0,1 mM	1/2,5				4,5	0,201 (6)		
	[Rh ₂ (μ -CF ₃ CO ₂) ₄ (acétone) ₂] (Rh7) ^b 0,1 mM	1/2,5				2,3	0,104 (6)		
	[Rh ₂ (bpy) ₂ (μ -OAc) ₂ (OAc) ₂] (Rh8) ^b 0,1 mM	1/2,5				1,9	0,086 (6)		
	[Rh ₂ (μ -BL) ₄] ²⁺ (Rh10) ^b 0,1 mM	1/2,5				0,09	0,004 (6)		
[Ir(ppy) ₂ (dtbbpy)] ⁺ (Ir1) 50 μ M	[Rh ₂ (phen) ₂ (μ -OAc) ₂ (OAc) ₂] (Rh9) 50 μ M	1/1	TEA 0,6 M	n.d.	Soleil artificiel (> 350 nm)	3,3	0,04 (20)	10	Wang (2012) ⁵
Rubpy 2 mM	[Rh(Cp*) ₂ (bpy)(H ₂ O)] ²⁺ (Rh3) 1 mM	2/1	HA ⁻ /H ₂ A 1,1 M	3,6	Lampe Xe (> 430 nm)	100	4,9 (3)	2	Fukuzumi (2011) ²⁸
Rubpy 500 μ M	[Rh(dmbpy) ₂ Cl ₂] ⁺ (Rh2) 10 μ M	50/1	HA ⁻ /H ₂ A 1,1 M	4,0	Lampe Xe (400 - 700 nm)	640 ^e	0,78 ^e (20)	5	Collomb (2013) ²⁹
	Rh2 5 μ M	100/1		4,0		865 ^e	0,53 ^e (20)		
	Rh2 1 μ M	500/1		4,0		1010 ^e	0,12 ^e (8)		
Rubpy 100 μ M	Rh2 10 μ M	10/1	4,0	320	0,39 (5)				
	Rh4 10 μ M	10/1	5,0	57	0,07 (13,5)				
	Rh3 10 μ M	10/1	3,6	108	0,13 (7)				
[Ir(ppy) ₂ (bpy)] ⁺ (Ir2) 100 μ M	Rh2 10 μ M	10/1		4,0		170	0,21 (12)		
Rubpy 530 μ M	Rh2 10 μ M	53/1	HA ⁻ /H ₂ A 0,1 M	4,5 ^d	Lampe Xe (400 - 700 nm)	1139 ^e	1,40 ^e (21,7)	5	Ce travail
	Rh2 5 μ M	106/1				778 ^e	0,48 ^e (24)		
	Rh2 1 μ M	530/1				772 ^e	0,09 ^e (22)		
	[Rh(tpy)(CH ₃ CN)Cl ₂] ⁺ (Rh1tpy) 10 μ M	53/1				300 ^e	0,37 ^e (21,5)		
	Rh1tpy 5 μ M	106/1				558 ^e	0,34 ^e (25)		
	Rh1tpy 1 μ M	530/1				1012 ^e	0,12 ^e (22,3)		

TON_{Cat} est la valeur corrigée du nombre maximal de cycles catalytiques par catalyseur présenté par le système. V_{H₂} est le volume total de H₂ produit après un temps d'irradiation donné. n.d. : non déterminé. bpy est la 2,2'-bipyridine, dmbpy est la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine, dtbbpy est la 4,4'-di-tertbutyl-2,2'-bipyridine, ppy est la 2-phénylpyridine, dpm est le diphenylphosphinobenzène-m-sulfonate, Cp* est le pentaméthylcyclopentadiène,

tpy est la 2,2':6',2''-terpyridine, OAc est l'acétate, gly est le glycolate, BL est le 1,3-diisocyanopropane, phen est la phénanthroline, TEA est la triéthylamine, EDTA est l'acide éthylènediaminetétracétique, HA⁻ et H₂A sont respectivement l'ascorbate et l'acide ascorbique.

^a Photocatalyse à 30°C ; ^b Ajout de nitrate de méthylviologène (2 mM) ; ^c Utilisation d'un tampon acétate (0,1 M) ;

^d Utilisation d'un tampon acétate (1 M) ; ^e Les valeurs de TON_{Cat}^{*} et V_{H₂}^{*} ont été corrigées en soustrayant la production de H₂ issue du **Rubpy** sans catalyseur.

Comme précisé dans l'introduction de ce chapitre, parmi les différents catalyseurs de Rh utilisés dans l'eau (**Rh1-10**, Schéma 1(a)), les complexes **Rh2**, **Rh3** et **Rh4** sont les seuls à présenter des valeurs de TON_{Cat} supérieures à 100 en présence d'un PS de ruthénium ou d'iridium et d'ascorbate comme DS,²⁹ les valeurs de TON_{Cat} des autres catalyseurs, **Rh5-10**, n'excédant pas 10 (Tableau 4).^{2,27} Cependant, dans le cas des complexes **Rh5-10**, une concentration en catalyseur beaucoup plus élevée a été utilisée, allant de 50 μM à 1,56 mM, et la concentration en catalyseur est généralement plus élevée que celle du PS, ce qui entraîne *de facto* des valeurs de TON_{Cat} plus faibles. En ce qui concerne le catalyseur de Wilkinson **Rh4**, bien que jusqu'à 2 000 TON_{Cat} aient été rapportés,^{25,26} des études ultérieures de notre équipe ont montré que ce catalyseur est beaucoup moins efficace que le **Rh2**.²⁹

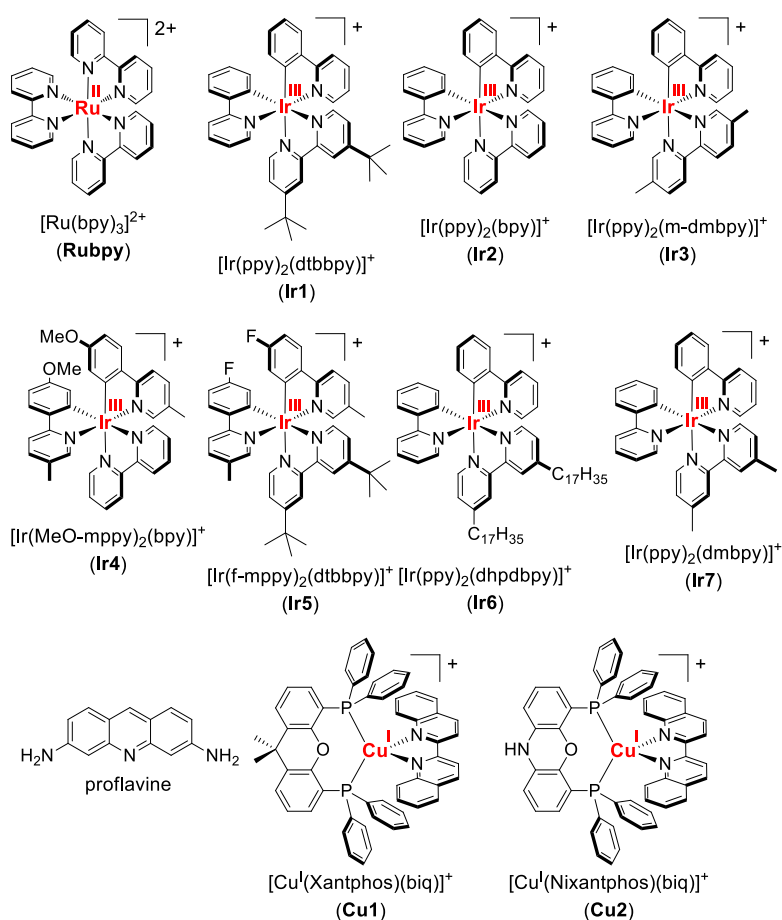


Schéma 4. Photosensibilisateurs employés dans des systèmes à trois composants pour la production photo-induite de H₂ en utilisant des catalyseurs à base de Rh en solutions aqueuses ou hydro-organiques.

En milieux hydro-organiques, des valeurs de TON_{Cat} significativement plus élevées ont été obtenues. Les systèmes développés par le groupe de Kataoka, qui associent les catalyseurs **Rh5**, **Rh15-16** et **Rh11** aux PSs **Ir1**, **Ir2** et **Ir7** dans un mélange THF/H₂O, conduisent aux valeurs de TON_{Cat} s'échelonnant de 2 362 à 9 886, soit les plus élevées dans de tels milieux (Tableau 3).^{11,12} Il est à noter que dans ces exemples, les plages de concentration sont similaires à celles de nos études, c'est-à-dire une concentration de 500 μM pour le PS et de 5 μM pour le catalyseur. De façon intéressante, dans les autres études combinant les catalyseurs **Rh1** ou **Rh11-14** (100 μM) aux PSs **Ir3-5** (100 μM) du groupe de Bernhard,⁶ les catalyseurs **Rh8-9** ou **Rh17** (50 μM) au PS **Ir1** (50 μM) de Wang⁵ et enfin les catalyseurs **Rh18-21** (926 μM) au PS **Ir2** (926 μM) de Kozlova,^{15,16} pour lesquelles le rapport PS/Cat est proche de 1/1, les valeurs de TON_{Cat} sont beaucoup plus faibles, comprises entre 15 et 150 et n'atteignent que 380 dans un seul cas.

Ces exemples montrent bien que même avec des familles assez similaires de catalyseurs comme **Rh5-9**²⁷ et **Rh15-16**^{11,12} et de PSs associés, les valeurs de TON_{Cat} peuvent varier considérablement selon les conditions expérimentales. Les comparaisons les plus pertinentes sont donc celles effectuées dans des conditions expérimentales similaires. Nous pouvons ainsi comparer l'efficacité du système **Rubpy/Rh-tpy** avec celle du système équivalent employant le complexe tétra-aza-macrocyclique de cobalt(III) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (**Co**), qui est l'un des catalyseurs de cobalt les plus efficaces pour la formation de H₂ dans l'eau acide.^{45,46,48,50} Dans des conditions expérimentales similaires avec 500 μM de **Rubpy** et 0,1 M de DS HA⁻/H₂A dans un tampon acétate 1 M à pH 4,5 et des concentrations en catalyseur de 10 et 5 μM (Tableau 2),⁴⁵ des valeurs corrigées $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ de 1 086 et 1 822 ont été obtenues avec le Cat **Co** par rapport à 300 et 558 avec le Cat **Rh-tpy**. Pour ces concentrations en catalyseur, le **Rh-tpy** est donc beaucoup moins efficace que le **Co**, avec plus de trois fois moins de dihydrogène produit.

V. Etude du mécanisme photocatalytique du système **Rubpy/Rh-tpy/HA⁻/H₂A** à partir de mesures photophysiques

Le Schéma 5 présente les différentes étapes possibles du cycle photocatalytique pour la production photo-induite de H₂ avec le système à trois composants **Rubpy/Rh-tpy/HA⁻/H₂A**. Sous absorption lumineuse, l'état excité du PS **Rubpy**, à savoir le ***Ru^{II}bpy**, est généré. Le ***Rubpy** peut subséquemment être piégé par un transfert d'électron provenant du donneur d'électron sacrificiel (HA⁻) pour générer la forme réduite du PS, **Rubpy^{•-}**, et la forme oxydée de l'ascorbate (HA[•]) (piégeage réducteur). Le **Rubpy^{•-}** va alors réduire le catalyseur **Rh^{III}-tpy**

en **Rh^I-tpy**, reformant l'état fondamental **Rubpy**. **HA[•]** peut perdre un proton pour former **A⁻** qui peut se dismuter en générant l'acide déshydroascorbique (DHA),^{33,66,67} un très bon accepteur d'électrons capable de reprendre des électrons aux formes réduites du PS et du catalyseur, **Rubpy⁻** et **Rh^I-tpy**. Par conséquent, un transfert d'électrons retour peut se produire du **Rubpy⁻** vers **HA[•]** ou DHA (processus BET pour « Back Electron Transfer ») pour restaurer le **Ru^{II}bpy** et le DS **HA⁻**, ou du **Rh^I-tpy** vers **HA[•]** ou DHA (processus BETC pour « Back Electron Transfer from Catalyst ») pour régénérer le **Rh^{III}-tpy** et le DS **HA⁻**. Le ***Rubpy** peut également être piégé par transfert d'électron vers le catalyseur conduisant à la forme oxydée du PS, **Ru^{III}bpy**, et l'état réduit du catalyseur, **Rh^I-tpy** (piégeage oxydant), ce processus étant souvent défavorable étant donné le large excès d'ascorbate **HA⁻** présent dans le milieu (*vide infra*).

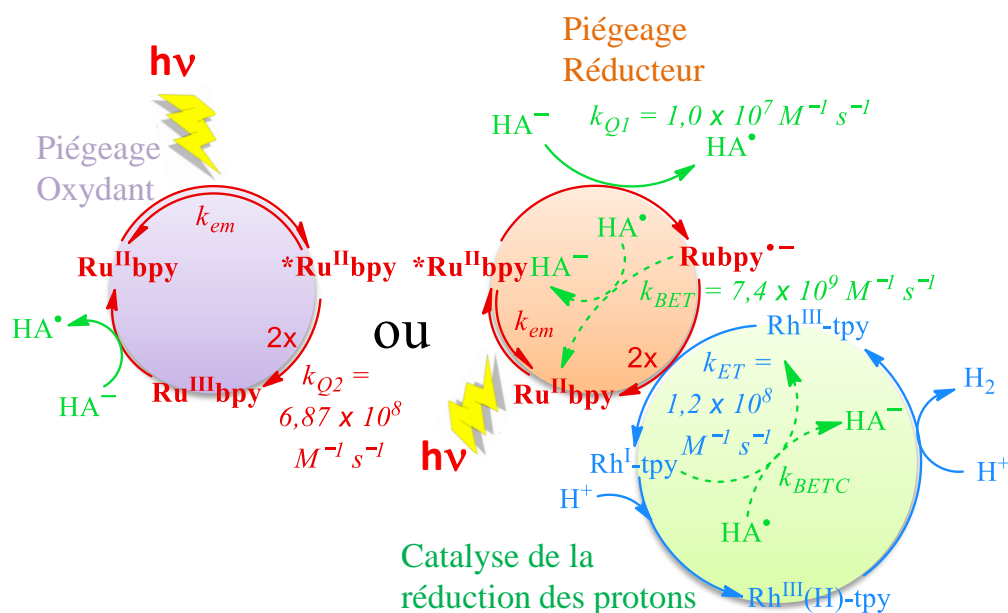


Schéma 5. Mécanisme catalytique proposé pour la production photo-induite de H_2 avec le système **Rubpy/Rh-tpy/HA⁻/H₂A**. Pour des raisons de simplicité, seule la voie montrant le mécanisme hétérolytique à partir du **Rh^{III}(H)-tpy** est représentée. Le ***Ru^{II}bpy** représente l'état excité triplet du **Ru^{II}bpy**, et **Rubpy⁻** son état réduit à un électron.

La spectroscopie d'émission résolue en temps va permettre d'identifier lequel de ces deux mécanismes (piégeage réducteur ou oxydant) est le plus favorable. Le groupe de Schmechl⁶⁸ a déterminé une constante de vitesse (k_{Q1}) de $1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le piégeage réducteur de la luminescence du ***Ru^{II}bpy** par le DS **HA⁻** dans une solution aqueuse de tampon acétate à pH 4,5. Dans le même milieu, nous avons déterminé une constante de vitesse de $6,87 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le piégeage oxydant (k_{Q2}) du ***Rubpy** par le **Rh-tpy** à l'aide d'un diagramme de Stern-Volmer (Figure 9). La constante de vitesse du piégeage oxydant est donc environ 70 fois plus élevée que celle du piégeage réducteur du ***Rubpy** par **HA⁻**. Bien que le piégeage oxydant soit

cinétiquement plus favorable, le piégeage réducteur domine sur la voie oxydante avec des cinétiques de pseudo-premier ordre respectives de $7,14 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ et de $0,69 - 6,9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, si l'on considère que la concentration en HA^- (0,0714 M) est beaucoup plus élevée que celle du **Rh-tpy** (1 - 10 μM) dans les conditions photocatalytiques. La constante de vitesse du piégeage oxydant du ***Rubpy** par le **Rh^{III}-tpy** est très similaire à celle déterminée précédemment par notre équipe entre le ***Rubpy** et le **Rh2** ($3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).²⁹ Ce résultat est en accord avec le fait que les forces motrices apparentées de transferts d'électrons pour ces deux systèmes sont très proches avec une valeur ΔG_0 de $-0,24 \text{ eV}$ pour le système ***Rubpy/Rh-tpy** et de $-0,28 \text{ eV}$ pour le système ***Rubpy/Rh2**, en considérant les potentiels de réduction ($\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{I}}$) du **Rh-tpy** et du **Rh2**, et le potentiel d'oxydation du ***Rubpy** (voir Tableau 1).

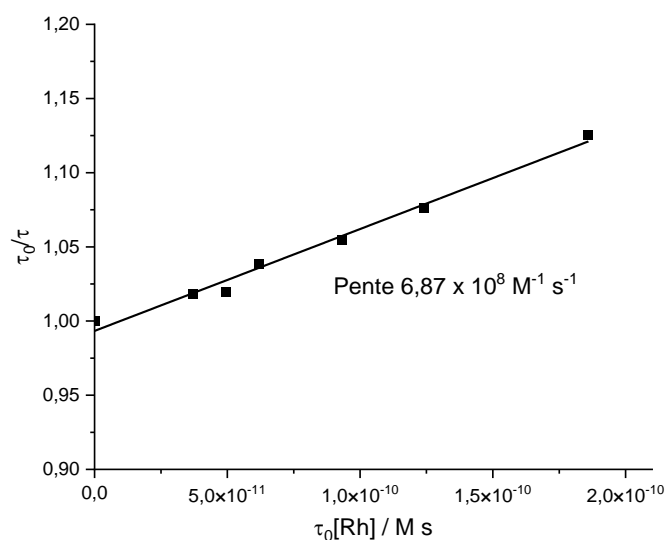


Figure 9. Diagramme de Stern-Volmer réalisé dans une solution aqueuse dégazée de tampon acétate (1 M) à pH 4,5 pour le piégeage oxydant du **Rubpy** (10 μM) à l'état excité par le **Rh-tpy** en faisant varier sa concentration (0 ; 0,06 ; 0,08 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,3 mM). La durée de vie du ***Rubpy** sans catalyseur (τ_0) a été déterminée à 620 ns dans l'eau à pH 4,5 par la mesure de sa luminescence résolue en temps.

Les processus de transfert d'électrons photo-induits se produisant dans le système **Rubpy/Rh-tpy/HA⁻/H₂A** à pH 4,5 ont été étudiés à l'aide de mesures par spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde. En l'absence de **Rh-tpy**, les spectres d'absorption transitoire enregistrés après une excitation à 455 nm (Figure 10) montrent la formation de l'espèce **Rubpy⁻** qui résulte d'un transfert d'électron entre le ***Rubpy** et HA^- ,^{28,29} avec l'apparition des bandes d'absorption positives caractéristiques de cette espèce à 360 et 510 nm.⁶⁹ La croissance du **Rubpy⁻** suit une cinétique de pseudo-premier ordre avec une

constante de vitesse estimée à $4,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 235 \text{ ns}$, Figure 11). La décroissance de l'absorption transitoire à 510 nm est ensuite observée, due au transfert d'électron retour (BET) entre le **Rubpy**⁻ et les formes oxydées de l'ascorbate (*i.e.* HA[•] et DHA), celle-ci pouvant être corrélée à une loi cinétique du second ordre (Figure 12). La constante de vitesse (k_{BET}) est estimée à $7,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

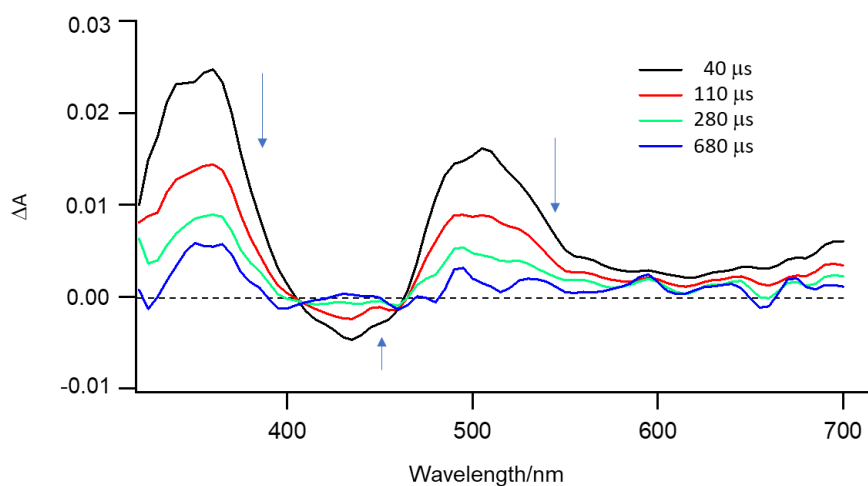


Figure 10. Spectres d'absorption transitoire enregistrés à différents moments après l'excitation laser ($\lambda = 455 \text{ nm}$) d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate (1 M) contenant du **Rubpy** (100 μM) et le DS NaHA/H₂A (0,1 M) à pH 4,5 (trajet optique = 1 cm). La croissance du signal à 510 nm se produit dans les 1,5 μs suivant l'excitation laser (voir Figure 11).

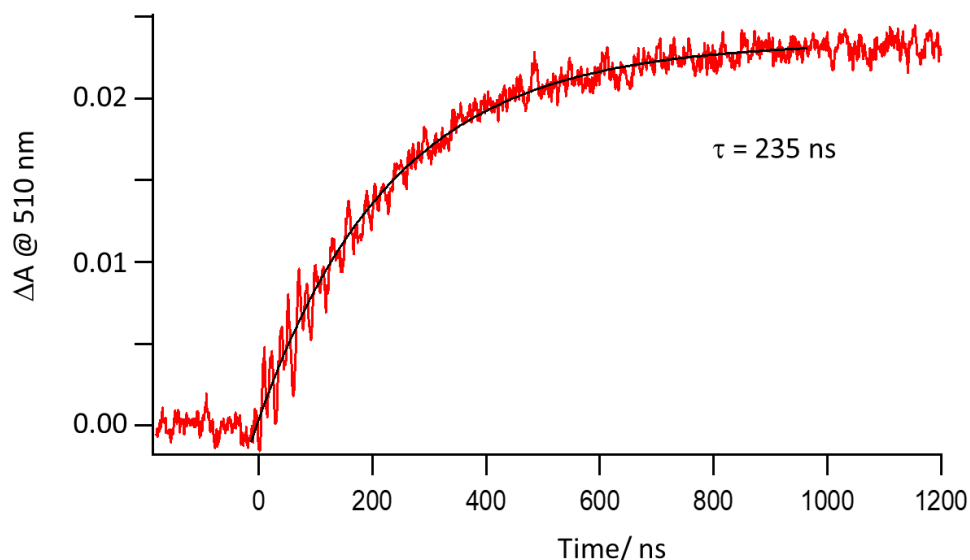


Figure 11. Suivi de l'absorption transitoire à l'échelle de temps de la nanoseconde enregistré à 510 nm après une excitation laser à 455 nm d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate (1 M) contenant du **Rubpy** (100 μM) et le DS NaHA/H₂A (0,1 M) à pH 4,5 (trajet optique = 1 cm). La croissance de ΔA est corrélée à une fonction mono-exponentielle conduisant à une constante de temps de 235 ns (soit $k = 4,25 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$). Après 1,5 μs , le signal commence à décroître.

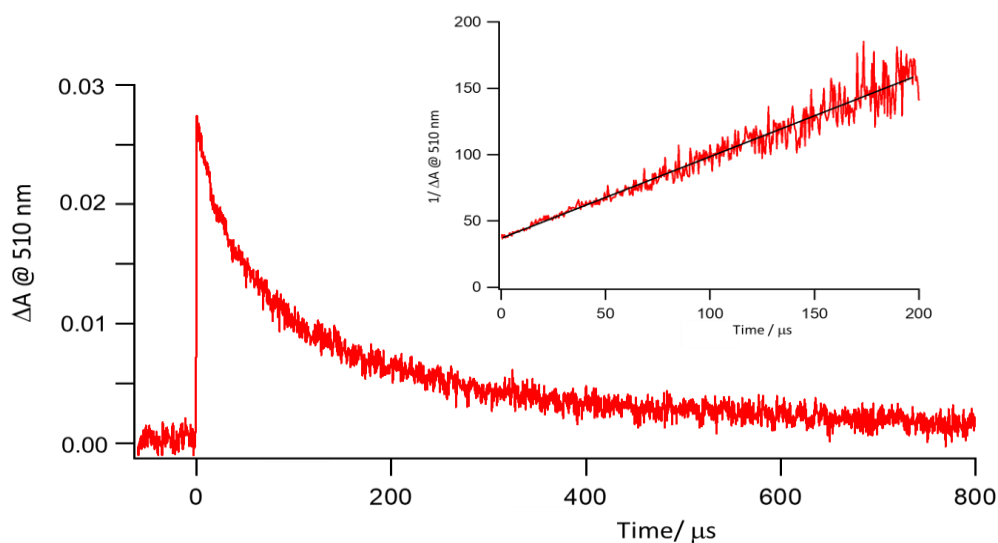


Figure 12. Suivi de l'absorption transitoire à l'échelle de temps de la microseconde enregistré à 510 nm après une excitation laser à 455 nm d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate (1 M) contenant du **Rubpy** (100 μM) et le DS NaHA/H₂A (0,1 M) à pH 4,5 (trajet optique = 1 cm). Encart : analyse cinétique du second ordre de la décroissance. La pente donne $k_{\text{BET}} / (\Delta\epsilon \lambda) = 0,62 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. En supposant que $\Delta\epsilon = 1,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,⁷⁰ la constante de vitesse cinétique pour le processus de transfert d'électron retour est estimée à $7,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Si les expériences d'absorption transitoire sont réalisées en présence du complexe **Rh-tpy**, la formation de l'espèce **Rubpy**⁻ est également observée avec une augmentation de l'absorption à 360 et 510 nm (Figure 13). L'échelle de temps est similaire ($\tau = 215 \text{ ns}$, correspondant à une constante de $4,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, Figure 14) à celle observée sans **Rh-tpy** (Figure 11).

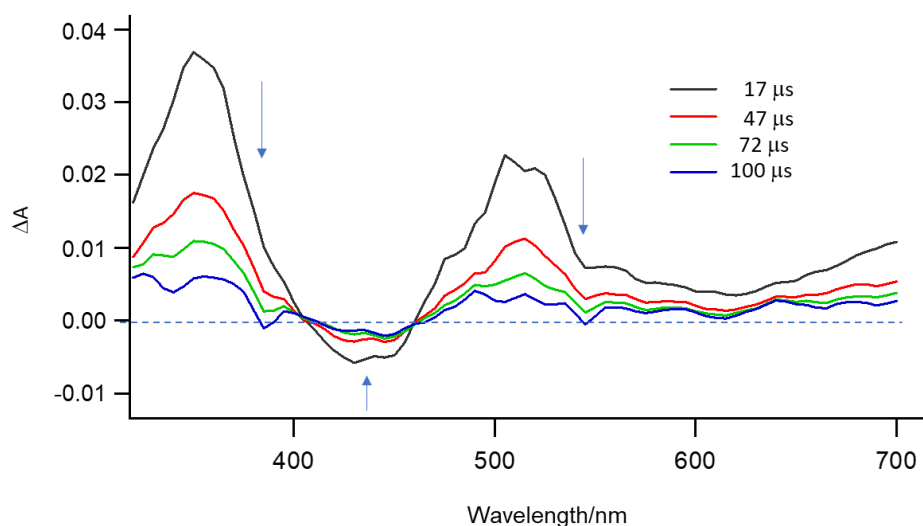


Figure 13. Spectres d'absorption transitoire enregistrés à différents moments après l'excitation laser ($\lambda = 455 \text{ nm}$) d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate (1 M) à pH 4,5 contenant du **Rubpy** (100 μM), le mélange NaHA/H₂A (0,1 M) et du **Rh-tpy** (200 μM) (trajet optique = 1 cm).

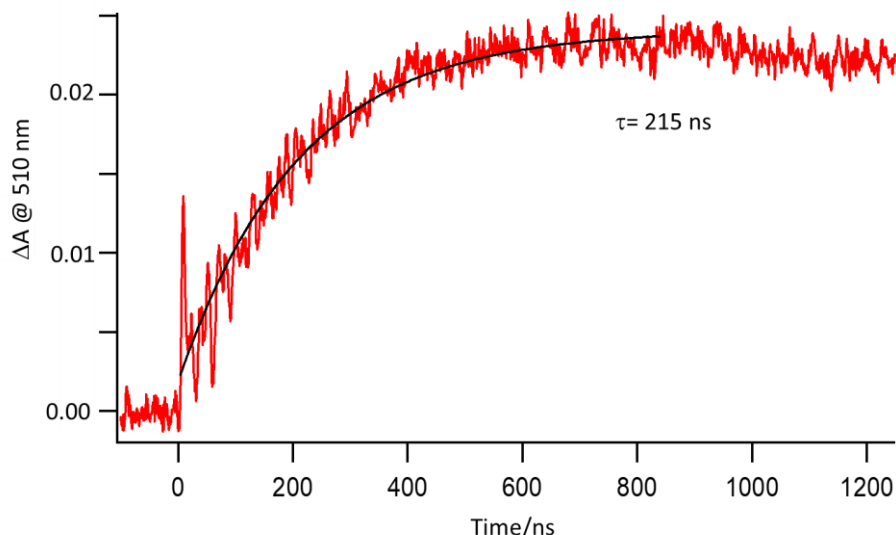


Figure 14. Suivi de l'absorption transitoire à l'échelle de temps de la nanoseconde enregistré à 510 nm après une excitation laser à 455 nm d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate (1 M) contenant du **Rubpy** (100 μM), le couple NaHA/H₂A (0,1 M) et du **Rh-tpy** (200 μM) à pH 4,5 (trajet optique = 1 cm). La croissance de ΔA est corrélée à une fonction mono-exponentielle conduisant à une constante de temps de 215 ns. Après 1,5 μs , le signal commence à décroître.

Ceci confirme que le cycle photocatalytique est initié par un piégeage réducteur du ***Rubpy** par le DS HA⁻ et que la présence du **Rh-tpy** n'interfère pas avec ce premier processus de transfert d'électron. Cependant, comme attendu, la décroissance de l'absorption transitoire à 510 nm est accélérée en présence de **Rh-tpy** (Figure 15) en raison d'un transfert d'électron entre le **Rubpy⁻** et le **Rh^{III}-tpy** conduisant à la régénération du PS sous sa forme initiale **Ru^{II}bpy** et du catalyseur dans sa forme réduite **Rh^I-tpy**. Cette réaction de réduction du catalyseur par le PS réduit, qui va permettre la production de H₂, entre efficacement en compétition avec le processus BET entre le **Rubpy⁻** et l'ascorbate oxydé (*i.e.* HA[•] et DHA). En présence de **Rh-tpy**, la décroissance de l'espèce **Rubpy⁻** obéit à une loi cinétique du pseudo-premier ordre, avec une constante de vitesse pour le processus de transfert d'électron du **Rubpy⁻** vers le **Rh^{III}-tpy** (ET, Schéma 5) de $2,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (Figure 16). En considérant la concentration en catalyseur en solution (200 μM), la constante de vitesse bimoléculaire (k_{ET}) calculée est de $1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, soit 62 fois plus faible que la valeur de k_{BET} ($7,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La différence entre ces deux cinétiques serait donc en contradiction avec la décroissance plus rapide du **Rubpy⁻** en présence de **Rh^{III}-tpy** observée par absorption transitoire (Figure 11).

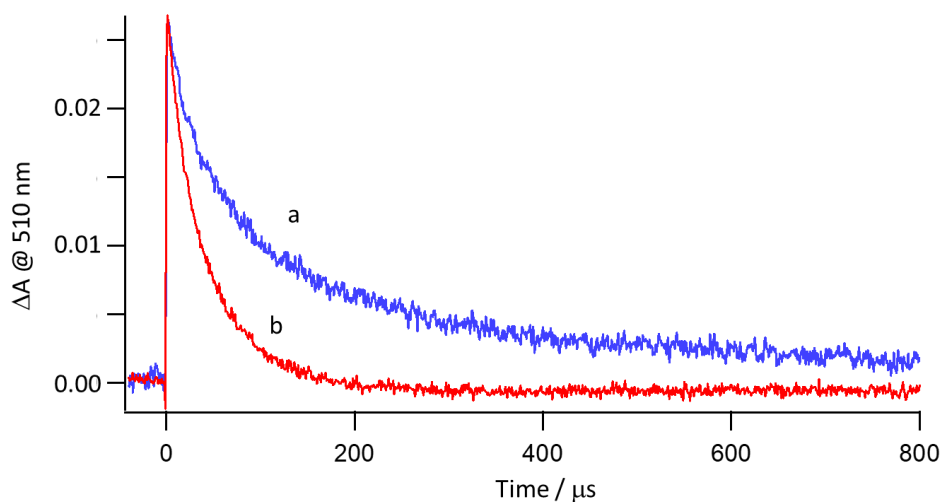


Figure 15. Suivis de l'absorption transitoire à l'échelle de temps de la microseconde enregistrés à 510 nm après une excitation laser à 455 nm d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate (1 M) à pH 4,5 contenant : (a) du **Rubpy** (100 μM) et le DS NaHA/H₂A (0,1 M), (b) du **Rubpy** (100 μM), le DS NaHA/H₂A (0,1 M) et du **Rh^{III}-tpy** (200 μM) (trajet optique = 1 cm).

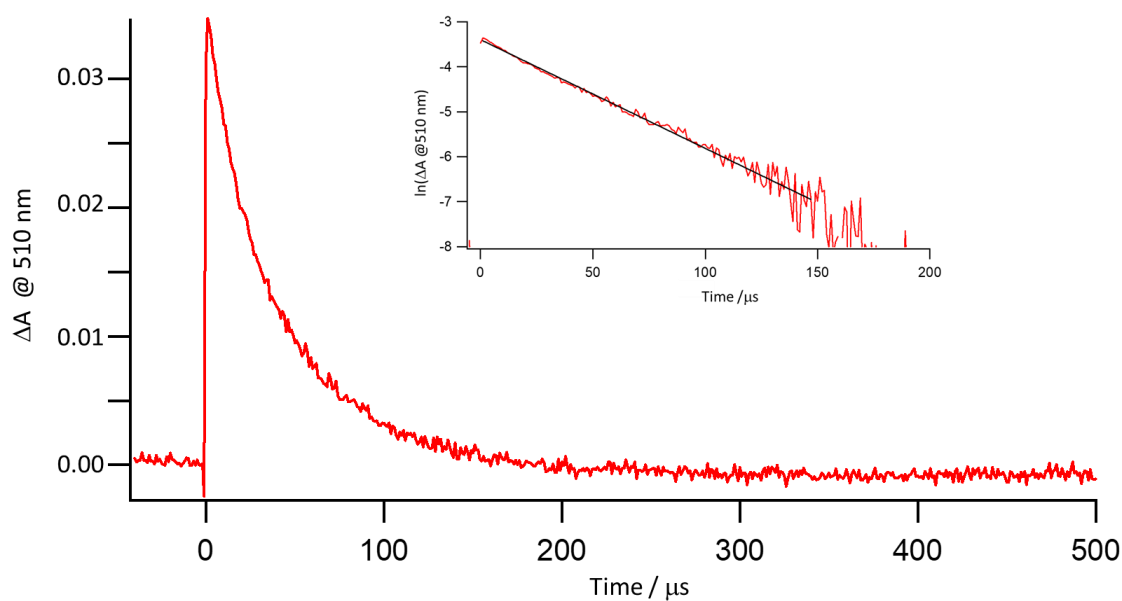


Figure 16. Tracé d'absorption transitoire à l'échelle de temps de la microseconde enregistré à 510 nm après une excitation laser à 455 nm d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate (1 M) contenant du **Rubpy** (100 μM), le mélange NaHA/H₂A (0,1 M) et du **Rh^{III}-tpy** (200 μM) à pH 4,5 (trajet optique = 1 cm). Encart : analyse cinétique du pseudo-premier ordre de la décroissance. La pente donne une constante de vitesse de $2,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Néanmoins, il est possible de calculer les véritables vitesses de transfert d'électron entre le **Rubpy^{•-}** et le **Rh^{III}-tpy** (processus ET) ainsi qu'entre le **Rubpy^{•-}** et HA[•] (ou DHA) (processus BET), à partir de la concentration initiale du **Rubpy^{•-}** ($2,27 \times 10^{-7} \text{ M}$), de l'ascorbate oxydé HA[•] ($2,27 \times 10^{-7} \text{ M}$) et du **Rh^{III}-tpy** (200 μM).

Les vitesses réelles (v) de ces deux transferts d'électron peuvent être exprimées comme suit :

$$v_{\text{BET}} = k_{\text{BET}}[\mathbf{Rubpy}^{\bullet-}][\mathbf{HA}^{\bullet}] \quad (1)$$

$$v_{\text{ET}} = k_{\text{ET}}[\mathbf{Rubpy}^{\bullet-}][\mathbf{Rh}^{\text{III}}\text{-tpy}] \quad (2)$$

où v_{BET} et v_{ET} sont les vitesses de ces deux transferts d'électron (M s^{-1}), k_{BET} et k_{ET} sont les constantes de vitesse de ces deux réactions redox (respectivement à $7,4 \times 10^9$ et $1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), et $[\mathbf{Rubpy}^{\bullet-}]$, $[\mathbf{HA}^{\bullet}]$ et $[\mathbf{Rh}^{\text{III}}\text{-tpy}]$ les concentrations des espèces respectives.

En considérant un rendement quantique de formation de **Rubpy** *via* le piégeage réducteur du $^*\mathbf{Ru}^{\text{II}}\mathbf{bpy}$ par HA^- de 25 %, ⁴⁸ la concentration $[\mathbf{Rubpy}^{\bullet-}]$ peut être estimée à partir de la concentration $[\mathbf{^*Ru}^{\text{II}}\mathbf{bpy}]$, cette dernière pouvant être calculée à partir de la variation de l'absorption ($\Delta A_{450} = -0,01$) enregistrée à 450 nm juste après l'excitation laser (environ 10 ns) des spectres d'absorption transitoire de la solution de **Rubpy** (100 μM)/ $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (0,1 M) (à noter que la valeur ΔA est similaire pour la solution de **Rubpy** (100 μM)/**Rh-tpy** (200 μM)/ $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (0,1 M)), et la variation du coefficient d'extinction à 450 nm de la solution ($\Delta \varepsilon_{450} = \varepsilon_{450}^{\text{Ru}^{\bullet-}} - \varepsilon_{450}^{\text{Ru}} = -11\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).⁷¹ Ainsi, la loi de Beer-Lambert nous permet d'exprimer la concentration $[\mathbf{^*Ru}^{\text{II}}\mathbf{bpy}]$ comme suit :

$$[\mathbf{^*Ru}^{\text{II}}\mathbf{bpy}] = \Delta A_{450} / (\Delta \varepsilon_{450} \times l) \quad (3)$$

où l est la longueur du trajet optique ($l = 1 \text{ cm}$). Par conséquent, $[\mathbf{^*Ru}^{\text{II}}\mathbf{bpy}]$ peut être estimée à $9,1 \times 10^{-7} \text{ M}$ et $[\mathbf{Rubpy}^{\bullet-}]$ à $2,27 \times 10^{-7} \text{ M}$.

De plus, la concentration en HA^- peut être considérée comme égale à celle du $\mathbf{Rubpy}^{\bullet-}$ juste après le premier transfert d'électron entre le DS HA^- et le $^*\mathbf{Ru}^{\text{II}}\mathbf{bpy}$. En considérant l'ensemble de ces valeurs, les valeurs de v_{BET} et v_{ET} peuvent être estimées à $3,81 \times 10^{-4}$ et $5,45 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$, respectivement, ce qui correspond à un rapport $v_{\text{ET}}/v_{\text{BET}}$ de 14,3. En d'autres termes, dans nos conditions expérimentales, le processus ET domine le processus BET avec un rapport $v_{\text{ET}}/v_{\text{BET}}$ de 14,3.

Enfin, le catalyseur réduit à deux électrons (**Rh^I-tpy**) présente une large bande d'absorption entre 450 et 700 nm (Figure 3), nous nous attendons donc à observer sa signature spectroscopique par spectroscopie d'absorption transitoire comme cela est le cas pour les expériences de photocatalyse avec le catalyseur **Co**.^{45,48,50} Cependant, la signature caractéristique de cette espèce réduite n'est pas observée sur les spectres d'absorption transitoire. Une plausible raison à cela est la réactivité de l'espèce **Rh^I-tpy** (c'est-à-dire

$[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{tpy})\text{X}]^{\text{n}+}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou H_2O avec $n = 0$ ou 1 , respectivement) avec les protons à une échelle de temps en dessous de la nanoseconde, pour former une espèce hydrure $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})\text{-tpy}$ de type $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})\text{X}]^{\text{n}+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ ou H_2O avec $n = 1$ ou 2 , respectivement), l'intermédiaire clé pour la production de H_2 . En effet, la production de H_2 à partir de l'espèce hydrure $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})\text{-tpy}$ peut suivre différents chemins réactionnels qui peuvent également se produire en parallèle : la voie homolytique (réaction avec une autre espèce $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})\text{-tpy}$ pour générer du H_2 et deux espèces $\text{Rh}(\text{II})$) ou hétérolytique (réaction avec un proton pour former du H_2 et une espèce $\text{Rh}(\text{III})$) (Schéma 5). Le $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})\text{-tpy}$ peut également être réduit par le **Rubpy**⁻ en une espèce $\text{Rh}(\text{II})$ hydrure, le $\text{Rh}^{\text{II}}(\text{H})\text{-tpy}$, à partir de laquelle du H_2 peut être libéré par des voies homolytiques et hétérolytiques similaires, générant des espèces $\text{Rh}(\text{I})$ et $\text{Rh}(\text{II})$, respectivement. Comme je l'ai mentionné dans l'introduction de ce chapitre, le groupe d'Ogo a montré que le complexe hydrure $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ dans le solvant CH_3CN peut lentement générer du H_2 *via* une élimination réductrice conduisant à l'espèce dimère $\text{Rh}(\text{II})$ (voie homolytique).³⁶ Cependant, si cette réaction a été mise en évidence en milieu organique, il ne peut être exclu que, dans l'eau acide, d'autres voies de production de H_2 puissent se dérouler en parallèle de ce mécanisme homolytique. Par exemple, des calculs de chimie théorique ont montré que le mécanisme préférentiel pour le catalyseur **Rh2** dans l'eau à pH 4,0 est le mécanisme hétérolytique à partir de l'espèce $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})$, sachant que les deux mécanismes homo- et hétérolytiques sont aussi thermodynamiquement favorables pour générer du H_2 *via* l'espèce réduite $\text{Rh}(\text{II})$ hydrure, le $\text{Rh}^{\text{II}}(\text{H})$.³¹ Enfin, il est important de noter que même si la formation de l'espèce hydrure $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H})\text{-tpy}$ est très rapide, la catalyse de réduction des protons reste généralement l'étape limitante du mécanisme photocatalytique de production de H_2 dans ce type de systèmes à trois composants en solution homogène.^{47,56}

VI. Conclusion

La recherche de nouveaux catalyseurs de réduction des protons en milieu aqueux nous a conduit à nous intéresser aux complexes de rhodium à ligand terpyridyle, famille de complexes qui n'avait pas encore été testée jusqu'à présent pour la réduction des protons. Un nouveau complexe de $\text{Rh}(\text{III})$ mono-terpyridyle, le complexe $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**Rh-tpy**), soluble dans l'eau, a préalablement été isolé puis caractérisé par diffraction des rayons X. L'étude de ses propriétés électrochimiques en solvant organique a montré que ce complexe se réduit irréversiblement à deux électrons pour former l'espèce plan-carré $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{tpy})\text{Cl}]$ (**Rh^I-tpy**), le transfert d'électrons étant accompagné de la décoordination des deux ligands axiaux. Cette espèce réduite, quantitativement générée par réduction exhaustive, a été

caractérisée par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Cette espèce est très stable en solution sous une atmosphère inerte, stabilité qui pourrait s'expliquer par la propriété π -acceptrice du ligand terpyridine qui stabilise les états de bas degrés d'oxydation du rhodium ainsi que par la géométrie rigide de ce ligand. Le complexe **Rh-tpy** est capable de catalyser la réduction photo-induite des protons en H_2 en solution aqueuse, sous irradiation de lumière visible, en présence du photosensibilisateur $[Ru^{II}(bpy)_3]Cl_2$ (**Rubpy**) et de l'ascorbate comme donneur d'électron sacrificiel. Des valeurs de TON_{Cat} s'échelonnant de 300 à 1 000 ont été obtenues pour la production de H_2 avec des concentrations en catalyseur **Rh-tpy** qui varient de 10 à 1 μM , après soustraction de la quantité de H_2 provenant du **Rubpy** lorsqu'il est irradié en présence d'ascorbate sans catalyseur. Les performances du système photocatalytique **Rubpy/Rh-tpy**/ HA^-/H_2A ont également été comparées à celles obtenues avec le catalyseur bis-bipyridyle **Rh2** dans les mêmes conditions expérimentales. Il s'avère que le complexe **Rh-tpy** est moins efficace que le complexe **Rh2** avec des concentrations en catalyseur de 10 et 5 μM (TON_{Cat}^* de 300 et 558 avec le **Rh-tpy** par rapport à 1 140 et 778 avec le **Rh2**), mais le **Rh-tpy** est plus performant dans des conditions plus diluées en catalyseur (pour 1 μM , TON_{Cat}^* de 1 012 avec le **Rh-tpy** comparé à 772 avec le **Rh2**). L'utilisation d'un ligand tridenté tpy par rapport à des ligands bidentés bpy semble donc conduire à un catalyseur de production de H_2 moins actif, car l'intermédiaire Rh(III) hydrure est probablement plus difficile à former du fait de la propriété π -acceptrice du ligand terpyridine, mais potentiellement plus stable. Une meilleure stabilité de la forme réduite du catalyseur le rend moins sujet à la dégradation au cours de la photocatalyse. Cependant, le complexe **Rh-tpy** demeure beaucoup moins efficace que le complexe tétra-azamacrocyclique de cobalt(III) $[Co^{III}(CR14)Cl_2]^+$ (**Co**), l'un des catalyseurs de production de H_2 les plus performants dans l'eau acide, puisqu'avec ce catalyseur des valeurs TON_{Cat}^* de 1 086 et 1 822 ont été atteintes pour des concentrations en catalyseur de 10 et 5 μM , respectivement.

L'étude du mécanisme par des mesures photophysiques (diagrammes de Stern-Volmer et spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde) a montré que la première étape du processus photocatalytique est un piégeage réducteur de l'état excité du **Rubpy** par l'ascorbate, comme observé dans la majorité des systèmes à trois composants utilisant un excès d'ascorbate et de PS **Rubpy** par rapport au catalyseur. L'espèce **Rubpy** $^{\bullet-}$ qui résulte de ce transfert d'électron est ensuite capable de réduire le catalyseur **Rh^{III}-tpy** en générant l'espèce **Rh^I-tpy**, qui réagit avec un proton sur une échelle de temps sub-nanoseconde pour former un hydrure **Rh^{III}(H)-tpy**, l'intermédiaire clé pour la formation de H_2 . En effet, seules les espèces excitée ***Rubpy** et réduite **Rubpy** $^{\bullet-}$ du PS ont été détectées par absorption transitoire, la signature de l'espèce réduite du catalyseur n'a quant à elle pas été observée.

Références bibliographiques

- (1) Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. Chemical Storage of Light Energy - Catalytic Generation of Hydrogen by Visible-Light or Sunlight Irradiation of Neutral Aqueous Solution. *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1* (6), 449–451.
- (2) Kirch, M.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. Hydrogen Generation by Visible-Light Irradiation of Aqueous-Solutions of Metal-Complexes - Approach to the Photo-Chemical Conversion and Storage of Solar-Energy. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62* (4), 1345–1384. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/hlca.19790620449>.
- (3) Eckenhoff, W. T.; Eisenberg, R. Molecular Systems for Light Driven Hydrogen Production. *Dalton. Trans.* **2012**, *41* (42), 13004–13021. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/C2DT30823A>.
- (4) Dalle, K. E.; Warnan, J.; Leung, J. J.; Reuillard, B.; Karmel, I. S.; Reisner, E. Electro- and Solar-Driven Fuel Synthesis with First Row Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (4), 2752–2875. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00392>.
- (5) Xie, J.; Li, C.; Zhou, Q.; Wang, W.; Hou, Y.; Zhang, B.; Wang, X. Large Improvement in the Catalytic Activity Due to Small Changes in the Diimine Ligands: New Mechanistic Insight into the Dirhodium(II,II) Complex-Based Photocatalytic H₂ Production. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (11), 6376–6384. <https://doi.org/10.1021/ic300655x>.
- (6) Cline, E. D.; Adamson, S. E.; Bernhard, S. Homogeneous Catalytic System for Photoinduced Hydrogen Production Utilizing Iridium and Rhodium Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (22), 10378–10388. <https://doi.org/10.1021/ic800988b>.
- (7) Kagalwala, H. N.; Chirdon, D. N.; Mills, I. N.; Budwal, N.; Bernhard, S. Light-Driven Hydrogen Generation from Microemulsions Using Metallosurfactant Catalysts and Oxalic Acid. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (17), 10162–10171. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00463>.
- (8) Manbeck, G. F.; Fujita, E.; Brewer, K. J. Tetra- and Heptametallic Ru(II),Rh(III) Supramolecular Hydrogen Production Photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (23), 7843–7854. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02142>.
- (9) McCullough, B. J.; Neyhouse, B. J.; Schrage, B. R.; Reed, D. T.; Osinski, A. J.; Ziegler,

- C. J.; White, T. A. Visible-Light-Driven Photosystems Using Heteroleptic Cu(I) Photosensitizers and Rh(III) Catalysts To Produce H₂. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (5), 2865–2875. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03273>.
- (10) Saeedi, S.; Xue, C.; McCullough, B. J.; Roe, S. E.; Neyhouse, B. J.; White, T. A. Probing the Diphosphine Ligand's Impact within Heteroleptic, Visible-Light-Absorbing Cu(I) Photosensitizers for Solar Fuels Production. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (1), 131–143. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02098>.
- (11) Kataoka, Y.; Yano, N.; Handa, M.; Kawamoto, T. Intrinsic Hydrogen Evolution Capability and a Theoretically Supported Reaction Mechanism of a Paddlewheel-Type Dirhodium Complex. *Dalton. Trans.* **2019**, *48* (21), 7302–7312. <https://doi.org/10.1039/C8DT05035J>.
- (12) Kataoka, Y.; Yano, N.; Kohara, Y.; Tsuji, T.; Inoue, S.; Kawamoto, T. Experimental and Theoretical Study of Photochemical Hydrogen Evolution Catalyzed by Paddlewheel-Type Dirhodium Complexes with Electron Withdrawing Carboxylate Ligands. *ChemCatChem* **2019**, *11* (24), 6218–6226. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201901534>.
- (13) Saeedi, S.; White, T. A. Insight into the Reductive Quenching of a Heteroleptic Cu(I) Photosensitizer for Photocatalytic H₂ Production. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (1), 56–65. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01724>.
- (14) Whittemore, T. J.; Xue, C.; Huang, J.; Gallucci, J. C.; Turro, C. Single-Chromophore Single-Molecule Photocatalyst for the Production of Dihydrogen Using Low-Energy Light. *Nat. Chem.* **2020**, *12* (2), 180–185. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0397-4>.
- (15) Vasilchenko, D.; Tkachev, S.; Baidina, I.; Korolkov, I.; Berdyugin, S.; Kozlova, E.; Kozlov, D. Preparation of a Rhodium(III) Cis-Diaqua complex by Protic Acid Induced Oxalate-Release from Mer-[Rh(C₂O₄)Cl(Py)₃]. *New J. Chem.* **2018**, *42* (24), 19637–19643. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04264K>.
- (16) Vasilchenko, D. B.; Tkachev, S. V.; Kurenkova, A. Y.; Kozlova, E. A.; Kozlov, D. V. Photocatalytic Hydrogen Evolution by Iridium(III)–Rhodium(III) System: Effect of the Free Ligand Addition. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 2592–2597. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.12.096>.

- (17) Miyake, Y.; Nakajima, K.; Sasaki, K.; Saito, R.; Nakanishi, H.; Nishibayashi, Y. Design and Synthesis of Diphosphine Ligands Bearing an Osmium(II) Bis(Terpyridyl) Moiety as a Light-Harvesting Unit: Application to Photocatalytic Production of Dihydrogen. *Organometallics* **2009**, *28* (17), 5240–5243. <https://doi.org/10.1021/om900489d>.
- (18) Wang, J.; White, T. A.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J. A New Structural Motif for Photoinitiated Electron Collection: Ru,Rh Bimetallics Providing Insight into H₂ Production via Photocatalysis of Water Reduction by Ru,Rh,Ru Supramolecules. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (15), 4451–4453. <https://doi.org/10.1039/c0cc05157h>.
- (19) White, T. A.; Higgins, S. L. H.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J. Efficient Photocatalytic Hydrogen Production in a Single-Component System Using Ru,Rh,Ru Supramolecules Containing 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/anie.201105170>.
- (20) White, T. A.; Whitaker, B. N.; Brewer, K. J. Discovering the Balance of Steric and Electronic Factors Needed To Provide a New Structural Motif for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (39), 15332–15334. <https://doi.org/10.1021/ja0206782k>.
- (21) Peuntinger, K.; Pilz, T. D.; Staehle, R.; Schaub, M.; Kaufhold, S.; Petermann, L.; Wunderlin, M.; Görls, H.; Heinemann, F. W.; Li, J.; Drewello, T.; Vos, J. G.; Guldi, D. M.; Rau, S. Carbene Based Photochemical Molecular Assemblies for Solar Driven Hydrogen Generation. *Dalton. Trans.* **2014**, *43* (36), 13683–13695. <https://doi.org/10.1039/C4DT01546K>.
- (22) Zhou, R.; Manbeck, G. F.; Wimer, D. G.; Brewer, K. J. A New RuII/RhIII Bimetallic with a Single Rh–Cl Bond as a Supramolecular Photocatalyst for Proton Reduction. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (65), 12966–12969. <https://doi.org/10.1039/C5CC04123F>.
- (23) Wagner, A. T.; Zhou, R.; Quinn, K. S.; White, T. A.; Wang, J.; Brewer, K. J. Tuning the Photophysical Properties of Ru(II) Monometallic and Ru(II),Rh(III) Bimetallic Supramolecular Complexes by Selective Ligand Deuteration. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (26), 6781–6790. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b02836>.
- (24) Mengele, A. K.; Kaufhold, S.; Streb, C.; Rau, S. Generation of a Stable Supramolecular Hydrogen Evolving Photocatalyst by Alteration of the Catalytic Center. *Dalton. Trans.*

- 2016**, *45* (15), 6612–6618. <https://doi.org/10.1039/C6DT00130K>.
- (25) Oishi, S. A Water-Soluble Wilkinsons Complex as Homogeneous Catalyst for the Photochemical Reduction of Water. *J. Mol. Catal.* **1987**, *39* (2), 225–232. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(87\)80066-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(87)80066-4).
- (26) Bauer, R.; Werner, H. A. F. Investigations on a Homogeneous Wilkinsons Catalyst for the Water Photolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **1994**, *19* (6), 497–499. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)90003-5).
- (27) Tanaka, S.; Masaoka, S.; Yamauchi, K.; Annaka, M.; Sakai, K. Photochemical and Thermal Hydrogen Production from Water Catalyzed by Carboxylate-Bridged Dirhodium(II) Complexes. *Dalton. Trans.* **2010**, *39* (46), 11218–11226. <https://doi.org/10.1039/c0dt00741b>.
- (28) Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. Photocatalytic Production of Hydrogen by Disproportionation of One-Electron-Reduced Rhodium and Iridium–Ruthenium Complexes in Water. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (3), 728–731. <https://doi.org/10.1002/anie.201004876>.
- (29) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. [RhIII(Dmbpy)2Cl2]+ as a Highly Efficient Catalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Pure Water: Comparison with Other Rhodium Catalysts. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19* (2), 782–792. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/chem.201202555>.
- (30) Stoll, T.; Gennari, M.; Fortage, J.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Poizat, O.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. An Efficient RuII–RhIII–RuII Polypyridyl Photocatalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Aqueous Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 1654–1658. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/anie.201308132>.
- (31) Kayanuma, M.; Stoll, T.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. A Computational Mechanistic Investigation of Hydrogen Production in Water Using the [RhIII(Dmbpy)2Cl2]+/[RuII(Bpy)3]2+/Ascorbic Acid Photocatalytic System. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (16), 10497–10509. <https://doi.org/10.1039/c4cp04949g>.

- (32) Canterbury, T. R.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J.; Moore, R. B. A New Hydrophilic Supramolecular Photocatalyst for the Production of H₂ in Aerobic Aqueous Solutions. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (56), 8663–8666. <https://doi.org/10.1039/C6CC03370A>.
- (33) Stoll, T.; Castillo, C. E.; Kayanuma, M.; Sandroni, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Photo-Induced Redox Catalysis for Proton Reduction to Hydrogen with Homogeneous Molecular Systems Using Rhodium-Based Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 304–305, 20–37. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.002>.
- (34) Bakac, A. Aqueous Rhodium(III) Hydrides and Mononuclear Rhodium(II) Complexes. *Dalton. Trans.* **2006**, No. 13, 1589–1596. <https://doi.org/10.1039/b518230a>.
- (35) Castillo, C. E.; Stoll, T.; Sandroni, M.; Gueret, R.; Fortage, J.; Kayanuma, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. Electrochemical Generation and Spectroscopic Characterization of the Key Rhodium(III) Hydride Intermediates of Rhodium Poly(Bipyridyl) H₂-Evolving Catalysts. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (17), 11225–11239. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01811>.
- (36) Inoki, D.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Ogo, S. Experimental Study of Reductive Elimination of H₂ from Rhodium Hydride Species. *Organometallics* **2012**, 31 (8), 2996–3001. <https://doi.org/10.1021/om2009759>.
- (37) Paul, P.; Tyagi, B.; Bilakhiya, A. K.; Bhadbhade, M. M.; Suresh, E.; Ramachandraiah, G. Synthesis and Characterization of Rhodium Complexes Containing 2,4,6-Tris(2-Pyridyl)-1,3,5-Triazine and Its Metal-Promoted Hydrolytic Products: Potential Uses of the New Complexes in Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (22), 5733–5742. <https://doi.org/10.1021/ic9709739>.
- (38) Inoki, D.; Matsumoto, T.; Hayashi, H.; Takashita, K.; Nakai, H.; Ogo, S. Establishing the Mechanism of Rh-Catalysed Activation of O₂ by H₂. *Dalton. Trans.* **2012**, 41 (15), 4328–4334. <https://doi.org/10.1039/C1DT11599E>.
- (39) Baffert, C.; Dumas, S.; Chauvin, J.; Leprêtre, J.-C.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A. Photoinduced Oxidation of [Mn(L)₃]²⁺ and [Mn₂O₂(L)₄]³⁺ (L = 2,2'-Bipyridine and 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridine) with the [Ru(Bpy)₃]^{2+/-}-Aryl Diazonium Salt System. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 202–210.
- (40) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. Ru(II)

- Polypyridine Complexes - Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8).
- (41) Sivanesan, A.; John, S. A. Determination Of L-Dopa Using Electropolymerized 3,3',3'',3'''-Tetraaminophthalocyanatonickel (II) Film on Glassy Carbon Electrode. *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *23* (5), 708–713. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.08.005>.
- (42) Castillo, C. E.; Gennari, M.; Stoll, T.; Fortage, J.; Deronzier, A.; Collomb, M. N.; Sandroni, M.; Légalité, F.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Delacote, C.; Boujtita, M.; Odobel, F.; Rannou, P.; Sadki, S. Visible Light-Driven Electron Transfer from a Dye-Sensitized p-Type NiO Photocathode to a Molecular Catalyst in Solution: Toward NiO-Based Photoelectrochemical Devices for Solar Hydrogen Production. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5806–5818. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1021/jp511469f>.
- (43) Paul, J.; Spey, S.; Adams, H.; Thomas, J. A. Synthesis and Structure of Rhodium Complexes Containing Extended Terpyridyl Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357* (10), 2827–2832. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.12.023>.
- (44) de Pater, B. C.; Frühauf, H.-W.; Vrieze, K.; de Gelder, R.; Baerends, E. J.; McCormack, D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Hartl, F. Strongly Nucleophilic RhI Centre in Square-Planar Complexes with Terdentate (K3) 2,2':6',2''-Terpyridine Ligands: Crystallographic, Electrochemical and Density Functional Theoretical Studies. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (8), 1675–1686. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejic.200300699>.
- (45) Gueret, R.; Poulard, L.; Oshinowo, M.; Chauvin, J.; Dahmane, M.; Dupeyre, G.; Lainé, P. P.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Challenging the [Ru(Bpy)₃]²⁺ Photosensitizer with a Triazatriangulenium Robust Organic Dye for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Water. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 3792–3802. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04000>.
- (46) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. Efficient Photocatalytic Hydrogen Production in Water Using a Cobalt(III) Tetraaza-Macrocyclic Catalyst: Electrochemical Generation of the Low-Valent Co(I) Species and Its Reactivity toward Proton Reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (40), 17544–17552. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/c3cp52641k>.

- (47) Gimbert-Suriñach, C.; Albero, J.; Stoll, T.; Fortage, J.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Palomares, E.; Llobet, A. Efficient and Limiting Reactions in Aqueous Light-Induced Hydrogen Evolution Systems Using Molecular Catalysts and Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (21), 7655–7661. <https://doi.org/10.1021/ja501489h>.
- (48) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Hargrove, A.-A.; Pécaut, J.; Sliwa, M.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Cobalt(III) Tetraaza-Macrocyclic Complexes as Efficient Catalyst for Photoinduced Hydrogen Production in Water: Theoretical Investigation of the Electronic Structure of the Reduced Species and Mechanistic Insight. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2015**, *152*, 82–94. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.04.010>.
- (49) Lo, W. K. C.; Castillo, C. E.; Gueret, R.; Fortage, J.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Thomas, F.; McAdam, C. J.; Jameson, G. B.; McMorran, D. A.; Crowley, J. D.; Collomb, M.-N.; Blackman, A. G. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic H₂-Evolving Activity of a Family of [Co(N₄Py)(X)]N⁺ Complexes in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (9), 4564–4581. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00391>.
- (50) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Sliwa, M.; Chauvin, J.; Dautreppe, B.; Pécaut, J.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Cobalt(II) Pentaaza-Macrocyclic Schiff Base Complex as Catalyst for Light-Driven Hydrogen Evolution in Water: Electrochemical Generation and Theoretical Investigation of the One-Electron Reduced Species. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (14), 9043–9056. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00447>.
- (51) Singh, W. M.; Baine, T.; Kudo, S.; Tian, S. L.; Ma, X. A. N.; Zhou, H. Y.; DeYonker, N. J.; Pham, T. C.; Bollinger, J. C.; Baker, D. L.; Yan, B.; Webster, C. E.; Zhao, X. Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production in Aqueous Solution by a Molecular Cobalt Complex. *Angew. Chemie-International Ed.* **2012**, *51* (24), 5941–5944. <https://doi.org/10.1002/anie.201200082>.
- (52) Khnayzer, R. S.; Thoi, V. S.; Nippe, M.; King, A. E.; Jurss, J. W.; El Roz, K. A.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Castellano, F. N. Towards a Comprehensive Understanding of Visible-Light Photogeneration of Hydrogen from Water Using Cobalt(II) Polypyridyl Catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1477–1488. <https://doi.org/10.1039/c3ee43982h>.
- (53) Singh, W. M.; Mirmohades, M.; Jane, R. T.; White, T. A.; Hammarström, L.; Thapper,

- A.; Lomoth, R.; Ott, S. Voltammetric and Spectroscopic Characterization of Early Intermediates in the Co(I)-Polypyridyl-Catalyzed Reduction of Water. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (77), 8638–8640. <https://doi.org/10.1039/c3cc44655g>.
- (54) Natali, M.; Badetti, E.; Deponi, E.; Gamberoni, M.; Scaramuzza, F. A.; Sartorel, A.; Zonta, C. Photoinduced Hydrogen Evolution with New Tetradentate Cobalt(II) Complexes Based on the TPMA Ligand. *Dalton. Trans.* **2016**, 45 (37), 14764–14773. <https://doi.org/10.1039/C6DT01705C>.
- (55) Lucarini, F.; Pastore, M.; Vasylevskyi, S.; Varisco, M.; Solari, E.; Crochet, A.; Fromm, K. M.; Zobi, F.; Ruggi, A. Heptacoordinate CoII Complex: A New Architecture for Photochemical Hydrogen Production. *Chem. – A Eur. J.* **2017**, 23 (28), 6768–6771. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201701427>.
- (56) Costentin, C.; Camara, F.; Fortage, J.; Collomb, M. N. Photoinduced Catalysis of Redox Reactions. Turnover Numbers, Turnover Frequency, and Limiting Processes: Kinetic Analysis and Application to Light-Driven Hydrogen Production. *ACS Catal.* **2022**, 6246–6254. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.2C01289/SUPPL_FILE/CS2C01289_SI_001.PDF.
- (57) Amouyal, E.; Koffi, P. Photochemical Production of Hydrogen from Water. *J. Photochem.* **1985**, 29 (1–2), 227–242. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(85\)87074-x](https://doi.org/10.1016/0047-2670(85)87074-x).
- (58) Weddle, K. S.; Aiken, J. D.; Finke, R. G. Rh(0) Nanoclusters in Benzene Hydrogenation Catalysis: Kinetic and Mechanistic Evidence That a Putative [(C₈H₁₇)₃NCH₃]⁺[RhCl₄]⁻ Ion-Pair Catalyst Is Actually a Distribution of Cl⁻ and [(C₈H₁₇)₃NCH₃]⁺ Stabilized Rh(0) Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (23), 5653–5666. <https://doi.org/10.1021/ja973045h>.
- (59) Natali, M.; Luisa, A.; Iengo, E.; Scandola, F. Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation from Water by a Cationic Cobalt(II) Porphyrin. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (15), 1842–1844. <https://doi.org/10.1039/c3cc48882a>.
- (60) Tong, L.; Zong, R.; Thummel, R. P. Visible Light-Driven Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by A Molecular Cobalt Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (13), 4881–4884. <https://doi.org/10.1021/ja501257d>.

- (61) Vennampalli, M.; Liang, G.; Katta, L.; Webster, C. E.; Zhao, X. Electronic Effects on a Mononuclear Co Complex with a Pentadentate Ligand for Catalytic H₂ Evolution. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (19), 10094–10100. <https://doi.org/10.1021/ic500840e>.
- (62) Sandroni, M.; Gueret, R.; Wegner, K. D.; Reiss, P.; Fortage, J.; Aldakov, D.; Collomb, M.-N. Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots as Efficient and Robust Photosensitizers in Combination with a Molecular Catalyst for Visible Light-Driven H₂ Production in Water. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (7), 1752–1761. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c8ee00120k>.
- (63) Bachmann, C.; Guttentag, M.; Spingler, B.; Alberto, R. 3d Element Complexes of Pentadentate Bipyridine-Pyridine-Based Ligand Scaffolds: Structures and Photocatalytic Activities. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (10), 6055–6061. <https://doi.org/10.1021/ic4004017>.
- (64) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. A Highly Stable Polypyridyl-Based Cobalt Catalyst for Homo- and Heterogeneous Photocatalytic Water Reduction. *Dalton. Trans.* **2013**, *42* (2), 334–337.
- (65) Deponti, E.; Luisa, A.; Natali, M.; Iengo, E.; Scandola, F. Photoinduced Hydrogen Evolution by a Pentapyridine Cobalt Complex: Elucidating Some Mechanistic Aspects. *Dalton. Trans.* **2014**, *43* (43), 16345–16353. <https://doi.org/10.1039/c4dt02269f>.
- (66) Bachmann, C.; Probst, B.; Guttentag, M.; Alberto, R. Ascorbate as an Electron Relay between an Irreversible Electron Donor and Ru(II) or Re(I) Photosensitizers. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (51), 6737–6739. <https://doi.org/10.1039/c4cc01500b>.
- (67) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Kopelent, R.; Probst, B.; Buchwalder, C.; Brandstätter, M.; Hamm, P.; Alberto, R. Photocatalytic H₂ Production with a Rhenium/Cobalt System in Water under Acidic Conditions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 1, 59–64.
- (68) Shan, B.; Baine, T.; Ma, X. A. N.; Zhao, X.; Schmehl, R. H. Mechanistic Details for Cobalt Catalyzed Photochemical Hydrogen Production in Aqueous Solution: Efficiencies of the Photochemical and Non-Photochemical Steps. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (9), 4853–4859. <https://doi.org/10.1021/ic302381w>.
- (69) Mulazzani, Q. G.; Emmi, S.; Fuochi, P. G.; Hoffman, M. Z.; Venturi, M. On the Nature of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(1+) Ion in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (3), 981–983. <https://doi.org/10.1021/ja00471a059>.

- (70) Baxendale, J. H.; Fiti, M. Transient Species in the Reactions of Some Pyridyl Complex Ions with Hydrated Electrons. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1972**, No. 18, 1995–1998. <https://doi.org/10.1039/DT9720001995>.
- (71) Müller, P.; Brettel, K. [Ru(Bpy)₃]²⁺ as a Reference in Transient Absorption Spectroscopy: Differential Absorption Coefficients for Formation of the Long-Lived 3MLCT Excited State. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11* (4), 632–636. <https://doi.org/10.1039/C2PP05333K>.

Chapitre 3

Système moléculaire associant un photosensibilisateur de Ru tris-diphényl sulfonate-phénanthroline à un catalyseur de cobalt à ligand tétra-aza-macrocyclique pour la production photo-induite de dihydrogène dans l'eau

I. Introduction

Le complexe de ruthénium tris-bipyridine (*i.e.* $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, bpy = 2,2'-bipyridine, dénoté **Rubpy**), et ses dérivés sont largement utilisés depuis des décennies comme photosensibilisateurs (PSs) moléculaires pour l'activation de réactions catalytiques utilisant l'énergie de la lumière visible.¹⁻⁹ Cette famille de complexes présente en effet des propriétés spectroscopiques, photophysiques et électrochimiques qui permettent de les utiliser aussi bien pour des réactions d'oxydation que de réduction. Diverses réactions ont été réalisées avec succès grâce à l'utilisation de cette famille de PS, tant en milieu homogène que sur surfaces (photoélectrodes), comme l'activation de substrats organiques,¹⁰⁻¹³ l'oxydation de l'eau en O₂ (Oxygen-Evolving-Reaction (OER)),¹⁴⁻¹⁷ la réduction de l'eau (protons) en H₂ (Hydrogen-Evolving-Reaction (HER))¹⁸⁻²¹ ou bien encore la réduction du CO₂.²²⁻²⁹ L'efficacité de ces réactions est souvent conditionnée par l'utilisation conjointe d'un catalyseur capable d'activer le substrat, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, pour les systèmes photocatalytiques de production de H₂. Cependant, ces PSs à base de ruthénium présentent des limitations. Outre le fait qu'ils soient à base de métaux rares et coûteux, les formes oxydée et réduite générées au cours des processus photocatalytiques (*i.e.* **Ru^{III}bpy** et **Rubpy⁻**) sont peu stables, notamment dans l'eau. En effet, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, celles-ci subissent facilement une substitution d'un ligand bipyridine par des molécules de solvant et/ou des anions présents dans le milieu, conduisant à des espèces de type ruthénium bis-bipyridine, inactives comme PSs.^{7,30,31} D'autres PSs moléculaires à base de métaux nobles comme l'iridium, le platine et le rhénium ont été employés et ont démontré, dans certains cas, de bonnes performances en photocatalyse. Cependant, les PSs à base d'Ir et de Re sont généralement limités par leur faible absorption dans le domaine du visible tandis que les PSs de Pt subissent un photoblanchiment sous irradiation prolongée. Des colorants organiques, qui présentent l'avantage de ne pas utiliser de métaux, ont aussi été utilisés.^{32,33} Néanmoins, hormis le colorant tri-aza-triangulénium (TATA⁺)³⁴ étudié par notre équipe (voir Chapitre I), les colorants organiques qui absorbent dans le domaine du visible sont généralement limités par leur très courte durée de vie à l'état excité singulet ($\tau \leq 5$ ns) et des potentiels de réduction moins négatifs (de -0,54 à -1,22 V *vs* ECS) que les PSs à base de métaux nobles ainsi que par leur prompt dégradation (photoblanchiment), plus rapide que celle des PSs à base de Ru.

Dans ce contexte, étant donné les propriétés uniques des PSs à base de Ru, il serait très intéressant d'augmenter leur stabilité, en s'employant également à diminuer la quantité utilisée

tout en maintenant les performances catalytiques des systèmes. Parmi les dérivés du ruthénium tris-diimine, le complexe de Ru tris-diphényl-phénanthroline, (*i.e.* $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3]^{2+}$, $\text{Ph}_2\text{phen} = 4,7\text{-diphényl-1,10-phénanthroline}$ ou bathophénanthroline, dénoté **RuPhphen**)² et son analogue sulfonate hydrosoluble (*i.e.* $\text{Na}_4[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]$, $(\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen} = 4,7\text{-diphényl-1,10-phénanthroline } 4',4''\text{-disulfonate}$, dénoté **RuSPhphen**)³⁵ (Schéma 1) ont particulièrement retenu notre attention. Ces PSs présentent en effet des coefficients d'absorption deux fois plus élevés que le **Rubpy** et une durée de vie beaucoup plus longue de leur état excité, tout en conservant des potentiels redox assez similaires. De plus, le groupe de Catellano³⁶ a mis en exergue le fait que lorsque le dérivé **RuPhphen** était utilisé comme PS dans un système photocatalytique en solution homogène avec le catalyseur de cobalt $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ (dmgH = diméthylglyoxime, py = pyridine) et le DS N,N-diméthyl-p-toluidine (DMT) dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1), il était plus stable que son analogue **Rubpy**, conduisant à une production accrue de H_2 . La rigidité du ligand Ph_2phen , qui le rendait moins enclin à la perte/substitution de ligand, a été proposée pour expliquer la meilleure stabilité du système photocatalytique avec le **RuPhphen** par rapport au **Rubpy**. Le groupe de Brewer a également observé une activité photocatalytique de production de H_2 sensiblement améliorée avec des photocatalyseurs supramoléculaires de ruthénium-rhodium de type triade et dyade grâce à l'utilisation de ligands terminaux diphényl-phénanthroline sur les unités Ru et l'unité Rh dans le cas de la dyade, à la place des ligands classiques phen ou bpy (Schéma 1).³⁷⁻⁴² Puisque les constantes de vitesse observées à l'état excité variaient peu, la protection stérique du catalyseur de Rh par le ligand terminal plus volumineux a été suggérée comme un facteur possible d'amélioration des performances catalytiques, diminuant les réactions secondaires préjudiciables à l'activité catalytique telles que la dimérisation du site catalytique de Rh dans le cas de la dyade RuRh. De plus, il a été proposé que la plus grande taille du ligand diphényl-phénanthroline pouvait permettre un taux plus faible de transfert d'électrons retour vers le donneur photo-oxydé. Enfin, le même groupe a montré que l'insertion du substituant sulfonate hydrophile sur les unités phényles⁴³ dans le cas de la triade augmentait le rendement quantique d'émission et la durée de vie de l'état excité $^3\text{MLCT}$ ¹⁹ tout en conduisant à un photocatalyseur de production de H_2 soluble dans l'eau (Schéma 1). Ces résultats très intéressants nous ont incité à étudier les performances du complexe **RuSPhphen** hydrosoluble en tant que PS dans un système photocatalytique à trois composants en milieu aqueux. Les performances du **RuSPhphen** ont été testées en association avec le complexe tétra-aza-macrocyclique de cobalt $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (**Co**), catalyseur de production de H_2 parmi les plus efficaces dans l'eau acide,^{34,44-47} et l'ascorbate (HA^-) comme DS (Schéma 1) sous irradiation de la lumière visible.

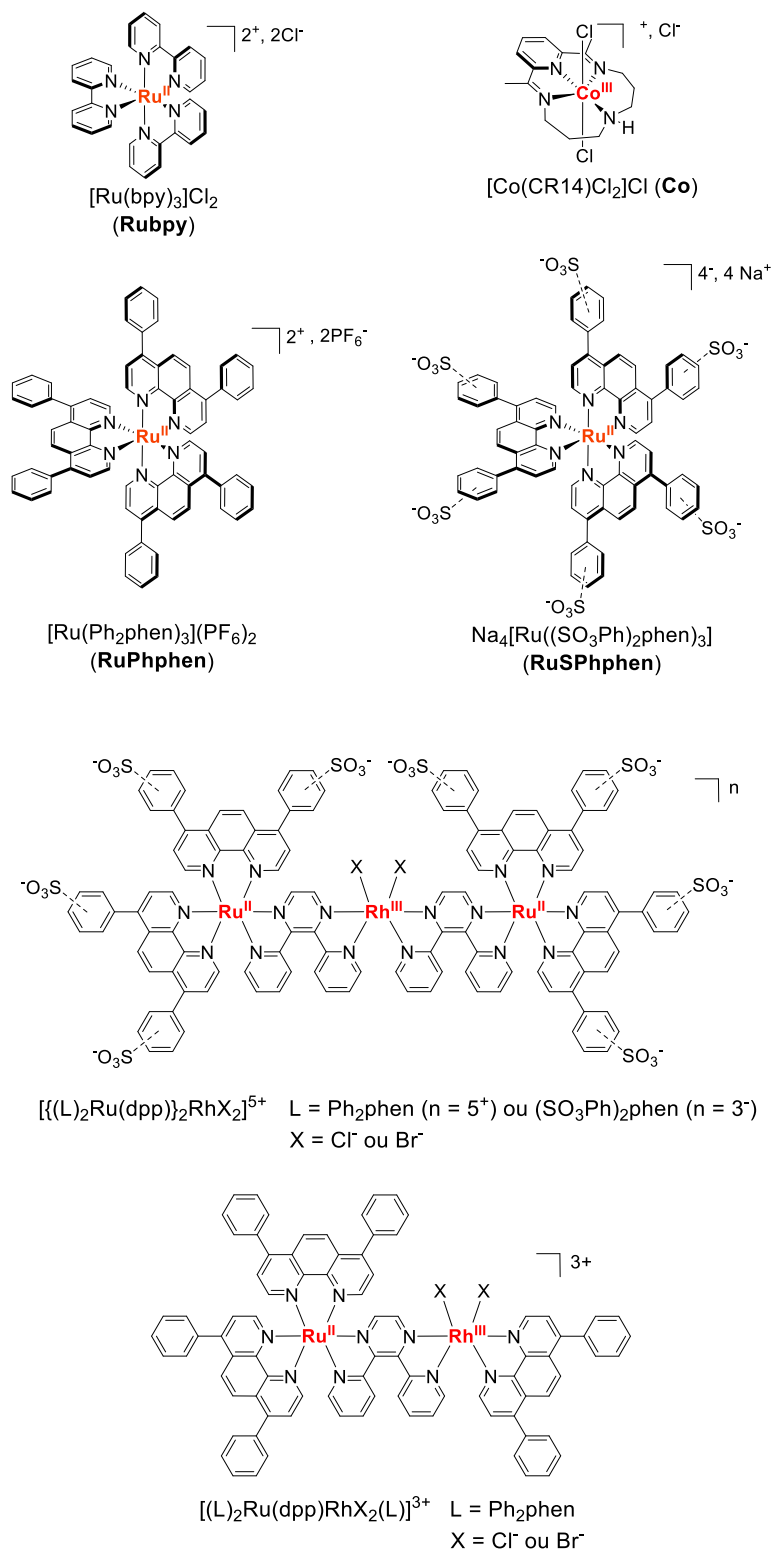


Schéma 1. Photosensibilisateurs de ruthénium et catalyseur de cobalt étudiés dans ce chapitre et photocatalyseurs de ruthénium-rhodium de type triade et dyade développés par le groupe de Brewer.³⁷⁻⁴³

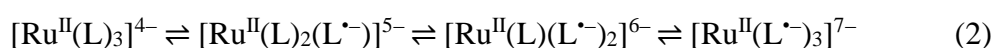
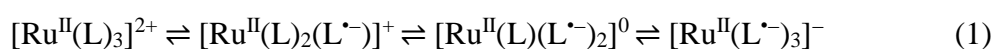
Des études comparatives dans des conditions expérimentales similaires ont été également réalisées avec le PS **Rubpy**. Les études de photocatalyse ont été conduites avec différentes

concentrations en catalyseur et en PSs dans deux milieux différents : une solution aqueuse à pH 4,0 tamponnée par un mélange d'ascorbate et d'acide ascorbique ($\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$) à une concentration totale de 1,1 M et une solution aqueuse de tampon acétate (1 M) à pH 4,5 contenant 0,1 M du mélange $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$. Comme nous le verrons dans ce chapitre, dans ces deux milieux, l'activité photocatalytique pour la production de H_2 est significativement améliorée avec le PS **RuSPhphen** par rapport au PS de référence **Rubpy** lorsque de faibles concentrations en catalyseur par rapport au PS sont utilisées, ces résultats pouvant être directement corrélés à la meilleure stabilité du **RuSPhphen** comparée à celle du **Rubpy**. La luminescence résolue dans le temps et la spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde ont également été mises à profit pour étudier la cinétique de désactivation de l'état excité $^*\text{RuSPhphen}$ ainsi que le mécanisme photocatalytique, grâce à la détection d'intermédiaires clés tels que les formes réduites du PS et du catalyseur, $\text{RuSPhphen}^{\cdot-}$ et Co(I) .

Dans ce chapitre, les propriétés électrochimiques des différents complexes de Ru dans le DMF seront d'abord présentées, ainsi que l'étude spectroélectrochimique du complexe **RuSPhphen** dans ce solvant afin de déterminer la stabilité des trois états réduits à un électron de ce complexe et d'obtenir leur signature en spectroscopie d'absorption UV-Visible. Ce chapitre se poursuivra par la présentation des résultats relatifs à l'activité photocatalytique pour la production de H_2 des systèmes **RuSPhphen/Co/HA⁻/H₂A** et **Rubpy/Co/HA⁻/H₂A**. Enfin, les résultats des études photophysiques sur le système **RuSPhphen/Co/HA⁻/H₂A** seront exposés et comparés à ceux précédemment obtenus par l'équipe avec le système **Rubpy/Co/HA⁻/H₂A** en vue d'expliquer la meilleure stabilité du système photocatalytique utilisant le **RuSPhphen**.

II. Propriétés électrochimiques du complexe RuSPhphen : génération et caractérisation par spectroscopie UV-Visible des états réduits correspondants

Les propriétés électrochimiques des complexes **RuPhphen** et **RuSPhphen** ont déjà été étudiées dans des solvants organiques.^{2,35} Les voltammogrammes cycliques de ces complexes sont caractéristiques des dérivés de ce type avec un processus d'oxydation réversible à un électron centré sur le métal (Ru^{III}/Ru^{II}) et trois processus de réduction réversibles centrés sur le ligand (Eq. (1) pour L = Ph₂phen et Eq. (2) pour L = (SO₃Ph)₂phen) :



Les valeurs de potentiel pour un même complexe diffèrent en fonction des études.^{2,35} J'ai donc réétudié les propriétés électrochimiques de ces complexes ainsi que celles du complexe **Rubpy** dans une solution dégazée de DMF comprenant 0,1 M de [Bu₄N](ClO₄), avec la même électrode de référence Ag/AgNO₃ à 10 mM (avec cette référence, le couple redox réversible ferrocène/ferrocénium a été mesuré à $E_{1/2} = 60$ mV). Les potentiels déterminés lors de cette étude sont rapportés dans le Tableau 1. Ils sont assez similaires pour les trois complexes. Pour le complexe **RuSPhphen**, le système d'oxydation réversible Ru^{III}/Ru^{II} est localisé à +0,81 V vs Ag/AgNO₃ tandis que les trois vagues de réduction réversibles successives centrées sur le ligand diphenyl-phénanthroline sont localisées à $E_{1/2} = -1,65, -1,79$ et $-2,00$ V (Figure 1). Comparé au complexe **Rubpy**, le potentiel d'oxydation du **RuSPhphen** (Ru^{III}/Ru^{II}) est moins positif de 50 mV et le potentiel du premier processus de réduction (L/L^{•-}) est moins négatif de *ca.* 20 mV. Dans ce solvant organique, le pouvoir réducteur du **RuSPhphen** est donc presque similaire à celui du **Rubpy**. En ce qui concerne le **RuPhphen**, tous les systèmes redox sont plus positifs de *ca.* 40 mV par rapport à ceux du **RuSPhphen**.

A notre connaissance, aucune donnée spectroscopique n'a été publiée sur les états réduits du complexe **RuSPhphen**. Trois électrolyses successives à -1,72, -1,90 et -2,20 V ont donc été effectuées afin d'obtenir les spectres d'absorption des espèces réduites chargées respectivement 5⁻, 6⁻ et 7⁻ (Eq. (2), Figure 2(A)) et d'évaluer leur stabilité dans le DMF. La même expérience a été réalisée avec du **Rubpy** toujours dans le DMF, et les spectres des trois espèces réduites obtenues sont similaires à ceux décrits précédemment dans le solvant CH₃CN (Eq. (1), Figure 2(B)).⁴⁸

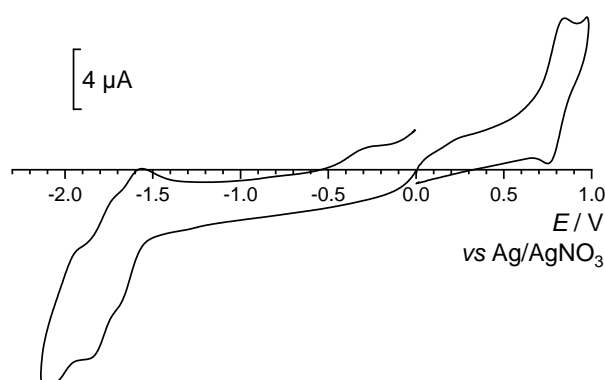


Figure 1. Voltammogramme cyclique dans du DMF, 0,1 M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ sur une électrode en carbone vitreux ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) d'une solution à 0,44 mM de $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$ (**RuSPhphen**).

Tableau 1. Potentiels électrochimiques des PSs de ruthénium dans le DMF, 0,1 M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ et dans l'eau pour le **Rubpy**. Dans le DMF, le potentiel du couple ferrocène/ferrocénium vs l'électrode de référence Ag/0,01 M AgNO_3 a été mesuré à $E_{1/2} = +60 \text{ mV}$. Dans l'eau, l'électrode de référence Ag/0,01 M AgNO_3 peut être convertie en ECS en ajoutant 298 mV.

Complexe dans le DMF, 0,1 M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$		Potentiels redox $E_{1/2}/\text{V}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$) vs Ag/0,01 M AgNO_3			
		$\text{Ru}^{\text{III/II}}$	Processus de réduction centré sur le ligand (L/L^-)		
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (Rubpy) ^{Ce travail}		+0,86 (90)	-1,67 (80)	-1,85 (75)	-2,11 (85)
$[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ (RuPhphen) ^{Ce travail}		+0,84 (70)	-1,62 (60)	-1,74 (70)	-1,94 (80)
$(\text{Na})_4[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]$ (RuSPhphen) ^{Ce travail}		+0,81 (100)	-1,65 (70)	-1,79 (80)	-2,00 (80)
Complexe dans H_2O		Potentiels redox/V ($\Delta E_p/\text{mV}$) vs ECS			
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (Rubpy) ^{2,49}	H_2O (pH 7,0)	+1,03 ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$)	-1,50 ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-$)		
* Rubpy ^{2,49, a}	H_2O (pH 7,0)	-1,07 ($\text{Ru}^{\text{III}}/*\text{Ru}^{\text{II}}$)	+0,60 (* $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-$)		
* RuSPhphen ^{Ce travail}	DMF	-0,91 ($\text{Ru}^{\text{III}}/*\text{Ru}^{\text{II}}$)	+0,67 (* $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-$)		
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)$ ou $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}^-$ (Co) ⁵⁰	H_2O , 0,1 M de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$	+0,23 (128) ($\text{Co}^{\text{III/II}}$)	-0,85 (69) ($\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ ou CR/CR^-)		- ^c

^a Les potentiels d'oxydation et de réduction de l'état excité des complexes de **Rubpy** (notés par *) sont estimés en utilisant la formule suivante : $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/*\text{Ru}^{\text{II}}) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) - E_{0,0}$ et $E_{1/2}(*\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^-) + E_{0,0}$. $E_{0,0}$ est le niveau d'énergie de l'état excité triplet relaxé ($^3\text{MLCT}$) des complexes de Ru dans l'eau, qui est égal à 2,1 eV pour le **Rubpy** et 2,02 eV pour le **RuSPhphen**. $\lambda_{\text{ém}}^{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ pour le **Rubpy** dans H_2O ⁴⁹ et $\lambda_{\text{ém}}^{\text{max}} = 615 \text{ nm}$ pour le **RuSPhphen** dans H_2O (mesurée en milieu dégazé dans notre étude); ^b Dans l'eau, les ligands chlorure sont substitués par des molécules d'eau; ^c Cette vague n'est pas clairement observable dans l'eau.

L'obtention de la signature spectroscopique d'absorption UV-Visible de l'espèce réduite à un électron du **RuSPhphen** va permettre d'identifier la formation de cette espèce au cours du cycle photocatalytique lors des études par spectroscopie d'absorption transitoire et ainsi confirmer le mécanisme de piégeage réducteur (*vide infra*). Comme dans le cas du **Rubpy** (Figure 2(B)),⁴⁸ l'évolution des spectres d'absorption de la solution de **RuSPhphen** lors des trois électrolyses successives en réduction montre la diminution progressive de l'intensité des bandes initiales MLCT à 445 et 466 nm, ainsi que l'augmentation concomitante de l'intensité de nouvelles bandes qui se décalent progressivement vers des longueurs d'onde plus élevées. Un point isobestique est également observé à 485 nm. Les maxima de ces bandes après la troisième réduction correspondant à l'espèce entièrement réduite $[\text{Ru}^{\text{I}}(\text{L}^{\bullet-})_3]^{7-}$ apparaissent à 355 (ép. (épaulement)), 553, 773 et 870 nm. Ce comportement est en accord avec une réduction successive des trois ligands bidentates dans leurs formes anioniques radicalaires, c'est-à-dire « le modèle localisé » qui a déjà été proposé pour une série de complexes de ruthénium tris-bipyridine.^{48,51} Les solutions réduites de **RuSPhphen** dans le DMF sont parfaitement stables, attestant d'une excellente stabilité des trois états réduits du complexe dans ce solvant organique. Une stabilité similaire a été observée pour les trois états réduits du complexe de **Rubpy** dans ce même solvant. Ainsi, ces données en milieu organique ne permettent pas de conclure à une meilleure stabilité de l'état réduit à un électron du **RuSPhphen** pour expliquer la plus grande stabilité du système photocatalytique avec ce PS (*vide infra*). Toutes les étapes de réduction se sont avérées réversibles car une réoxydation des solutions à un potentiel de 0 V restaure entièrement les solutions initiales de **RuSPhphen** et de **Rubpy** (Figure 2).

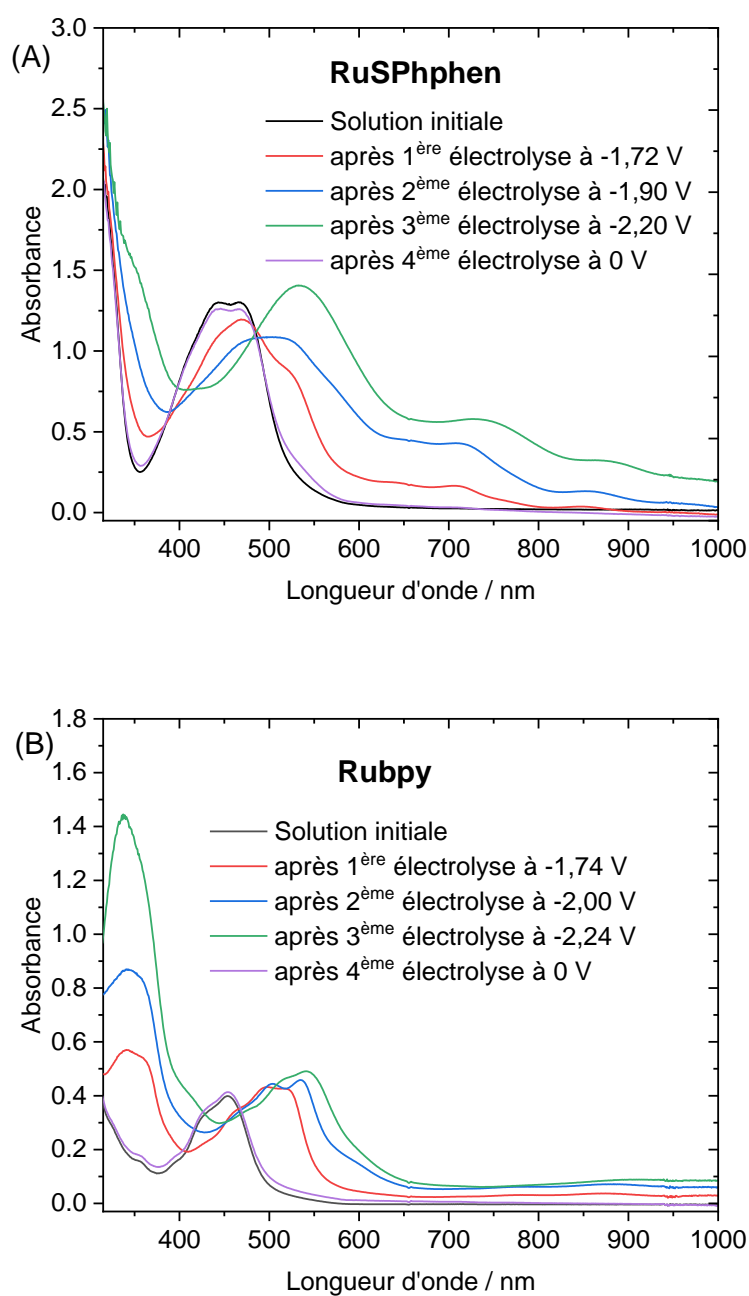


Figure 2. (A) Evolution des spectres d'absorption UV-Visible dans le DMF, 0,1 M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, d'une solution à 0,44 mM de **RuSPphen**, après trois électrolyses de réduction successives à $E = -1,72$ V (formation du **RuSPphen**⁵⁻ également noté **RuSPphen**⁻), $E = -1,90$ V (formation du **RuSPphen**⁶⁻) et $E = -2,20$ V (formation du **RuSPphen**⁷⁻), et après une réoxydation à $E = 0$ V (reformation du **RuSPphen**). (B) Evolution des spectres d'absorption UV-Visible d'une solution à 0,30 mM de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**Rubpy**) dans le DMF, 0,1 M de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$, après trois électrolyses de réduction successives à $E = -1,74$ V (formation du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$ (**Rubpy**⁻), $E = -2,00$ V (formation du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{bpy}^-)_2]^0$) et $E = -2,4$ V (formation du $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^-)_3]^-$), et après réoxydation à $E = 0$ V (régénération du **Rubpy**). Trajet optique de 1 mm.

III. Activités photocatalytiques pour la production de dihydrogène des systèmes RuSPhphen/Co/HA⁻/H₂A et Rubpy/Co/HA⁻/H₂A

Les précédentes études de l'équipe EMPRE relatives à la production photo-induite de H₂ avec le système **Rubpy/Co/HA⁻/H₂A** ont été conduites dans des milieux aqueux dégazés sous irradiation de lumière visible (400 - 700 nm), avec une concentration en **Rubpy** de 500 μM et diverses concentrations en catalyseur **Co**, entre 100 et 1 μM, dans le tampon 1,1 M de DS HA⁻/H₂A et entre 50 et 5 μM dans le tampon acétate 1 M contenant 0,1 M du mélange HA⁻/H₂A.^{34,44,45,47} Les performances de production de H₂ les plus élevées dans ces deux milieux avaient été obtenues à pH 4,0 et 4,5, respectivement. Quel que soit le milieu, les valeurs maximales de TON_{Cat} obtenues ne dépassaient pas 2 000 aux plus faibles concentrations en catalyseur, c'est-à-dire à 5 et à 1 μM. L'absorption dans le domaine du visible du **RuSPhphen** dans l'eau ($\epsilon = 29\,300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ à 462 nm)³⁵ est deux fois plus élevée que celle du PS de référence **Rubpy** ($14\,600\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ à 452 nm), et la durée de vie de l'état excité du **RuSPhphen** ($\tau_0 = 3,8\ \mu\text{s}$) est beaucoup plus élevée que celle du **Rubpy** ($\tau_0 = 0,61\ \mu\text{s}$) dans l'eau (Tableau 2). Nous nous attendions donc à des transferts d'électrons plus efficaces entre le PS, le DS et le Cat, et de ce fait à une production de H₂ photo-induite efficace même à des concentrations plus faibles de PS. Nous avons par conséquent fait le choix de diviser par 5 la concentration du PS de Ru par rapport aux précédentes études, soit une concentration de 100 μM. Des expériences comparatives avec le système **Rubpy/Co/HA⁻/H₂A** à la concentration de 100 μM de **Rubpy** ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales. Ceci a permis une comparaison plus fiable des performances des deux PSs, **RuSPhphen** et **Rubpy**. Les activités photocatalytiques de l'ensemble des systèmes étudiés sont rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 2. Longueurs d'onde des maxima d'absorption dans la région du visible ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}}$) et d'émission ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}$), et durées de vie d'émission (τ) pour les PSs [Ru(bpy)₃]Cl₂ (**Rubpy**) et (Na)₄[Ru((SO₃Ph)₂phen)₃] (**RuSPhphen**).

Complexe ^{Réf}	Solvant	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}}/\text{nm}$ ($\epsilon, \text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}}/\text{nm}$	$\tau^0/\mu\text{s}^a$
Rubpy ³⁵	H ₂ O	452 (14 600)	630 (590 ^b)	0,61
	DMF		635	
RuSPhphen ³⁵	H ₂ O	462 (29 300)	632 (615 ^c)	3,80
	DMF	462 (32 800)	637	

^a Solutions dégazées ; ^b d'après la référence ⁴⁹ ; ^c mesurée dans notre étude en milieu dégazé.

Tableau 3. Activités photocatalytiques pour la production de dihydrogène de tous les systèmes étudiés dans ce travail, en termes de TON_{Cat} , TOF_{Cat} , n_{H_2} et V_{H_2} . Les expériences ont été réalisées à 22°C en présence du catalyseur $[Co^{III}(CR14)Cl_2]Cl$ (**Co**) (**Cat**) et des photosensibilisateurs $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (**Rubpy**) ou $Na_4[Ru((SO_3Ph)_2phen)_3]$ (**RuSPhphen**) à différentes concentrations dans de l'eau tamponnée avec 1,1 M de DS NaHA/H₂A à pH 4,0 (5 mL) ou avec 1 M d'acétate (5 mL) et 0,1 M du mélange NaHA/H₂A, sous irradiation de lumière visible ($\lambda = 400 - 700$ nm).

PS [μ M]	Cat [μ M]	NaHA/H ₂ A [M]	pH	PS/Cat	TON_{Cat}^a (TON_{Cat}^*) ^b	TOF_{Cat}^a	$v_{H_2}^a$ ($v_{H_2}^*$) ^b mL	$n_{H_2}^a$ ($n_{H_2}^*$) ^b μ mol	Tps Irrad h ^c
	0						0,0103	0,42	22
Rubpy (100)	Co (5)	0,55/0,55	4,0	20/1	1632 (1615)	1680	1,00 (0,99)	40,80 (40,38)	25,3
	Co (10)			10/1	1384 (1375)	518	1,70 (1,69)	69,19 (68,77)	26,5
	Co (50)			2/1	816 (814)	38	5,00 (4,99)	204 (203,58)	23,5
	Co (100)			1/1	470 (470)	8	5,76 (5,75)	235,23 (234,81)	25
	0						0,026	1,06	20,5
RuSPhphen (100)	Co (5)	0,55/0,55	4,0	20/1	3173 (3131)	765	1,94 (1,91)	79,33 (78,27)	21,5
	Co (10)			10/1	2607 (2586)	503	3,19 (3,16)	130,35 (129,29)	22
	Co (50)			2/1	874 (870)	30	5,35 (5,33)	218,52 (217,46)	27
	Co (100)			1/1	412 (410)	3	5,04 (5,02)	205,86 (204,80)	28
+ Hg	Co (10)			10/1	2543 (2522)	496	3,12 (3,09)	127,15 (126,09)	22
Rubpy (50)	Co (10)	0,55/0,55	4,0	5/1	701	411	0,86	35,06	23
Rubpy (25)	Co (10)			2.5/1	310	117	0,38	15,49	22
RuSPhphen (50)	Co (10)	0,55/0,55	4,0	5/1	1482	226	1,82	74,08	21
RuSPhphen (25)	Co (10)			2.5/1	708	255	0,87	35,42	21
	0						0,087	3,54	22,8
Rubpy (100)	Co (5)	0,03/0,07	4,5	20/1	3897 (3755)	1348	2,39 (2,30)	97,42 (93,88)	22
	Co (10)			10/1	3009 (2938)	582	3,69 (3,60)	150,44 (146,90)	22
	Co (50)			2/1	948 (934)	32	5,81 (5,72)	236,94 (233,40)	28
	Co (100)			1/1	150 (143)	1	1,84 (1,75)	74,92 (71,38)	28
	0						0,019	0,71	22
RuSPhphen (100)	Co (5)	0,03/0,07	4,5	20/1	4772 (4744)	1095	2,92 (2,90)	119,30 (118,59)	23
	Co (10)			10/1	3214 (3200)	249	3,94 (3,92)	160,69 (159,98)	21
	Co (50)			2/1	1312 (1309)	13	8,04 (8,02)	327,99 (327,28)	29
	Co (100)			1/1	373 (372)	1	4,57 (4,55)	186,62 (185,91)	28,5

^a TON_{Cat} et TOF_{Cat} sont respectivement le nombre maximal de cycles catalytiques et de fréquence de cycles initiale ($TOF_{Cat} = TON_{Cat} h^{-1}$) par catalyseur présentés par le système, n_{H_2} et V_{H_2} le nombre total de moles et le volume total de H₂ produit par le système jusqu'à l'arrêt de la production de H₂. ^b TON_{Cat}^* , $n_{H_2}^*$ et $V_{H_2}^*$ sont respectivement

les valeurs corrigées de TON_{Cat} , n_{H_2} et v_{H_2} , obtenues en soustrayant la production de H_2 provenant du **Rubpy** ou du **RuSPphen** sans catalyseur. ^c Temps irradi : heure d'irradiation pour la dernière mesure de H_2 .

III.1. Activités photocatalytiques dans une solution aqueuse à 1,1 M de tampon $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,0

J'ai commencé par réaliser les expériences de photocatalyse dans de l'eau tamponnée par 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,0 avec des concentrations en catalyseur de 100, 50, 10 et 5 μM . La Figure 3 présente la comparaison des activités des deux PSs pour la production de H_2 en termes de nombre de cycle catalytique par rapport au catalyseur (TON_{Cat}) (Figure 3(A)) et de nombre de moles et de volume de H_2 produit (n_{H_2} , v_{H_2} , Figure 3(B)) en fonction du temps d'irradiation. La production de H_2 est efficace pour les deux PSs. L'augmentation du ratio PS/Cat engendre également une augmentation notable de l'activité du catalyseur, comme l'indiquent les valeurs toujours plus élevées de TON_{Cat} et TOF_{Cat} . Un tel comportement a déjà été observé avec le système photocatalytique **Rubpy** (500 μM)/Co/ $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ ^{34,44,45,47} et dans de nombreux autres systèmes photocatalytiques moléculaires pour la production de H_2 utilisant des catalyseurs à base de Rh^{19,31,52} et de Co^{34,44,45,47,53-61} en particulier. L'augmentation du ratio PS/Cat favorise effectivement la réduction du catalyseur. Cependant, la diminution de la concentration du catalyseur s'accompagne généralement d'une diminution significative de la stabilité du système photocatalytique (*vide infra*). Aux concentrations plus élevées en catalyseur (100 et 50 μM), correspondant respectivement à un rapport PS/Cat de 1/1 et 2/1, la quantité de H_2 produit est assez similaire pour les deux PSs après 28 h d'irradiation avec des valeurs de TON_{Cat} de *ca.* 450 (100 μM) et 870 (50 μM), bien que les TOF_{Cat} initiaux soient plus élevés pour le **Rubpy** (voir Tableau 3). En revanche, une différence significative entre les deux PSs apparaît aux concentrations les plus faibles en catalyseur (10 et 5 μM), l'activité catalytique étant beaucoup plus élevée avec le **RuSPphen**. La production de H_2 est effectivement multipliée par deux pour des valeurs de TON_{Cat} de *ca.* 2 600 et 3 170 avec le **RuSPphen** à 10 et 5 μM , respectivement, *versus* 1 380 et 1 660 avec le **Rubpy**. Néanmoins, les TOF_{Cat} initiaux demeurent toujours plus élevés avec le **Rubpy**, comparé au **RuSPphen**. Les meilleures performances catalytiques avec le **RuSPphen** peuvent être directement corrélées à la plus grande stabilité du système photocatalytique sous irradiation prolongée. Plus explicitement, aux concentrations en catalyseur de 10 et 5 μM , du H_2 est produit pendant plus de 10 h avec le PS **RuSPphen**, alors que la production de H_2 est complètement stoppée après seulement 3 - 4 h avec le PS **Rubpy**. Si l'on suit l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis. des deux PSs au cours de la photocatalyse, il apparaît que le **RuSPphen** est plus stable que le **Rubpy**.

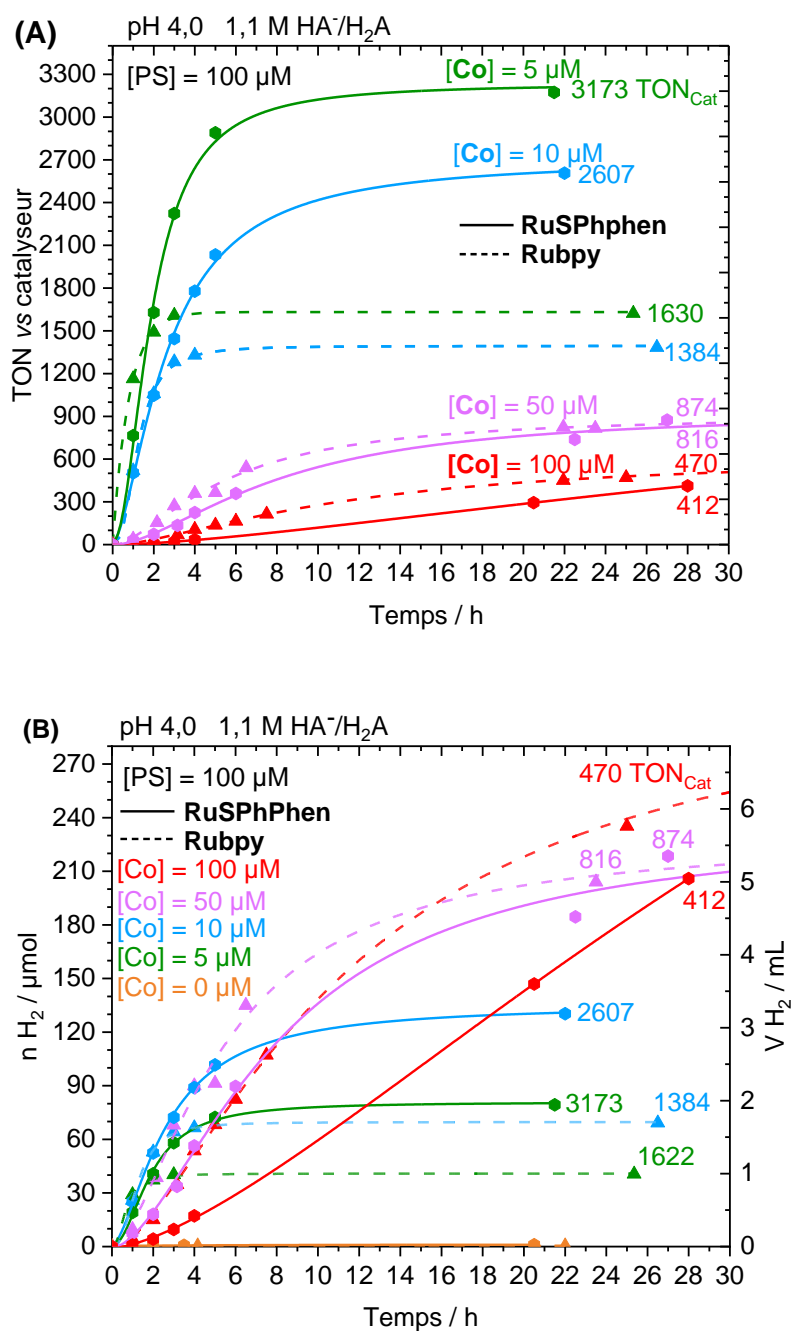


Figure 3. Production photocatalytique de dihydrogène en fonction du temps en TON_{Cat} (A) et en n_{H_2} et v_{H_2} (B) à partir d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) comportant le DS NaHA (0,55 M) et H₂A (0,55 M) à pH 4,0 sous irradiation de lumière visible (400 - 700 nm) en présence du PS de Ru (100 μM de **RuSPhphen** ou de **Rubpy**) et du catalyseur **Co** à différentes concentrations (5, 10, 50, 100 μM).

La Figure 4 montre l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible sous irradiation prolongée de solutions contenant 1,1 M de DS HA⁻/H₂A à pH 4,0 de **Rubpy** et de **RuSPhphen** à 100 μM en l'absence et en présence du catalyseur **Co** à 10 μM. En l'absence de catalyseur, le **Rubpy** est presque entièrement transformé après seulement 1 h. A ce stade, l'intensité de la bande visible initiale à 452 nm a en effet diminué de plus de 75 % et elle est déplacée vers une

longueur d'onde un peu plus élevée ($\lambda = 480 \text{ nm}$) (Figure 4(A)). Ces changements, dus à la faible stabilité de l'état réduit **Rubpy**⁻ dans l'eau acide, sont caractéristiques de la formation d'espèces ruthénium bis-bipyridine par décooordination d'un ligand bipyridine.^{34,54,59} Cette dégradation ne peut être que partiellement limitée en présence de $10 \mu\text{M}$ de catalyseur, ce dernier agissant comme un piège pour l'espèce réduite **Rubpy**⁻, puisque le **Rubpy** est complètement transformé après 2 - 4 h (Figure 4(B)). Ceci est cohérent avec le fait que la production de H_2 soit complètement arrêtée après 3 - 4 h pour les systèmes photocatalytiques avec une concentration de $10 \mu\text{M}$ en catalyseur (Figure 3).

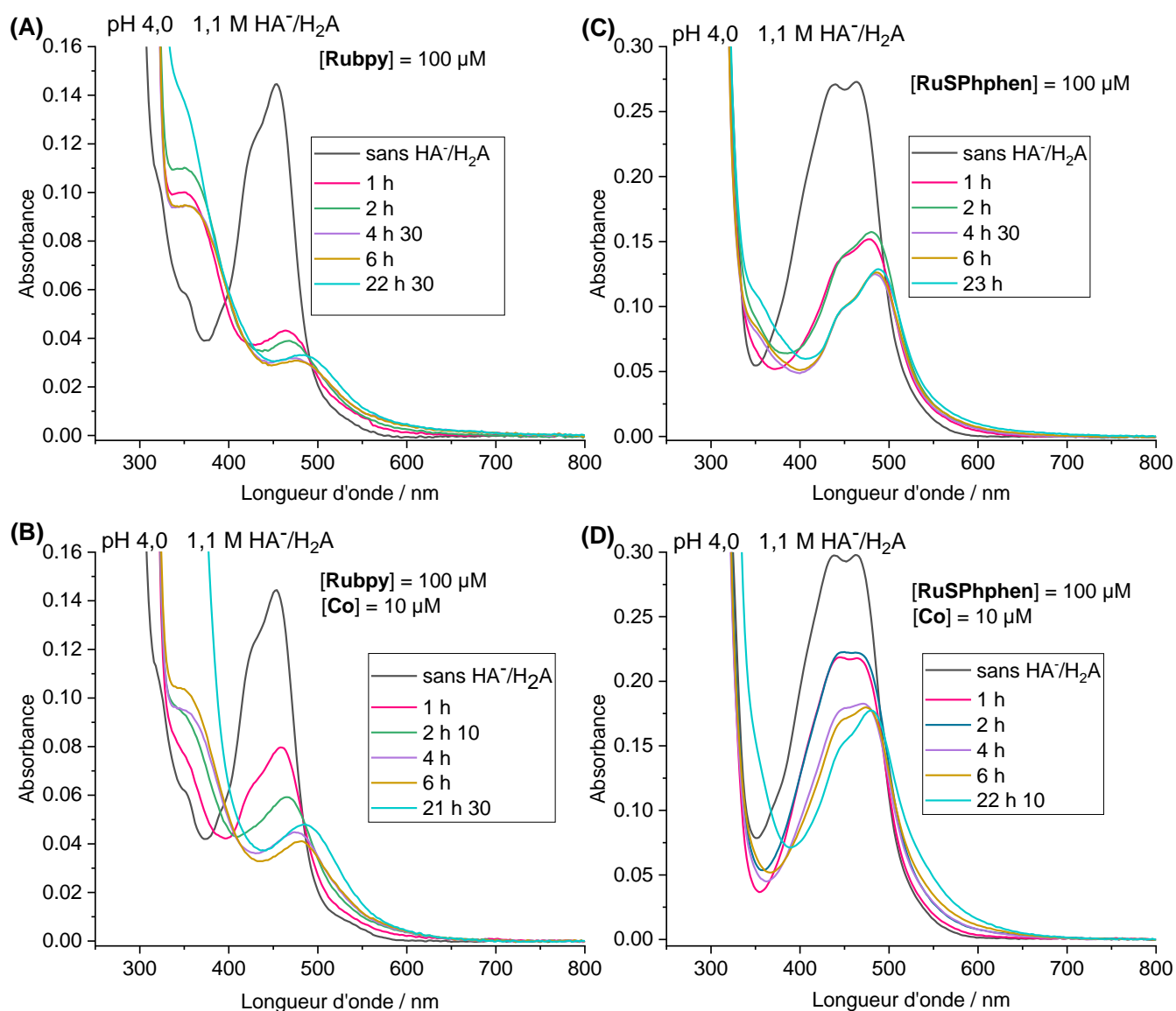


Figure 4. Evolution des spectres d'absorption UV-Visible sous irradiation continue de lumière visible ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$) d'une solution aqueuse dégazée à pH 4,0 contenant 1,1 M de DS $\text{NaHA}^-/\text{H}_2\text{A}$, du **Rubpy** ($100 \mu\text{M}$) en l'absence (A) ou en présence du catalyseur **Co** ($10 \mu\text{M}$) (B), du **RuSPhphen** ($100 \mu\text{M}$) en l'absence (C) et en présence du catalyseur **Co** ($10 \mu\text{M}$) (D); solutions initiales après différents temps d'irradiation; trajet optique = 1 mm.

Dans des conditions similaires, le **RuSPhphen** est beaucoup plus stable (Figure 4(C, D)). En effet, en présence du catalyseur, au moins 60 % du PS initial sont encore présents après 4 - 6 h d'irradiation, ceci étant en accord avec le fait que la production de H₂ soit maintenue avec la même efficacité pendant au moins 6 h (Figure 3(A)). Comme attendu, la transformation du PS **RuSPhphen** est aussi plus prompte en l'absence de catalyseur (Figure 4(C)). L'ensemble de ces résultats montrent qu'il est plus avantageux d'utiliser le complexe de ruthénium tris-diphényl sulfonate-phénanthroline comme PS par rapport au classique complexe de ruthénium tris-bipyridine pour la production photo-induite de H₂ en milieu aqueux.

Des expériences de contrôle ont également été réalisées. En l'absence du PS **RuSPhphen** ou du DS HA⁻/H₂A, il n'y a pas de H₂ qui soit produit, alors que la production d'une petite quantité de H₂ a été détectée pour les solutions contenant uniquement du **RuSPhphen** et le DS HA⁻/H₂A (Tableau 3). La quantité de H₂ produit, résultant de la réduction directe des protons par l'état réduit du PS de Ru, est beaucoup plus faible que dans nos expériences précédentes conduites avec une concentration en PS de 500 μM, soit cinq fois plus élevée.^{34,44,45,47} Elle peut être considérée comme négligeable à toutes les concentrations en catalyseur, puisqu'elle représente un maximum de 1 % à la plus faible concentration en catalyseur de 5 μM (Tableau 3).

L'implication de colloïdes métalliques de cobalt dans la production de H₂, qui résulterait de la décomposition du complexe de cobalt, a également été écartée, puisque l'ajout de Hg dans une expérience réalisée avec 100 μM de **RuSPhphen** et 10 μM de **Co** n'a entraîné aucun changement significatif de l'activité photocatalytique (Figure 5).⁶²⁻⁶⁴

La bonne efficacité des différents systèmes à 100 μM nous a incité à diminuer davantage la concentration en PS à 50, puis à 25 μM. Dans cette série d'expériences, la concentration en catalyseur **Co** a été fixée à 10 μM (Figure 6). Globalement, la diminution de la concentration en PS, et donc du ratio PS/Cat, diminue sensiblement l'activité du catalyseur et de ce fait, la production de H₂. Cependant, dans tous les cas, à cette concentration en catalyseur, la production de H₂ est toujours deux fois plus élevée avec le **RuSPhphen** qu'avec le **Rubpy** (TON_{Cat} de 2 600, 1 480 et 708 pour le **RuSPhphen** à 100, 50 et 25 μM respectivement, contre 1 380, 700 et 310 pour le **Rubpy**), confirmant une fois de plus la plus grande stabilité des systèmes photocatalytiques avec le **RuSPhphen**. En effet, il est intéressant de voir que même à ces faibles concentrations de Ru, la production de H₂ est toujours effective après 12 - 18 h avec le **RuSPhphen**, alors que celle avec le **Rubpy** est complètement arrêtée après 3 - 4 h.

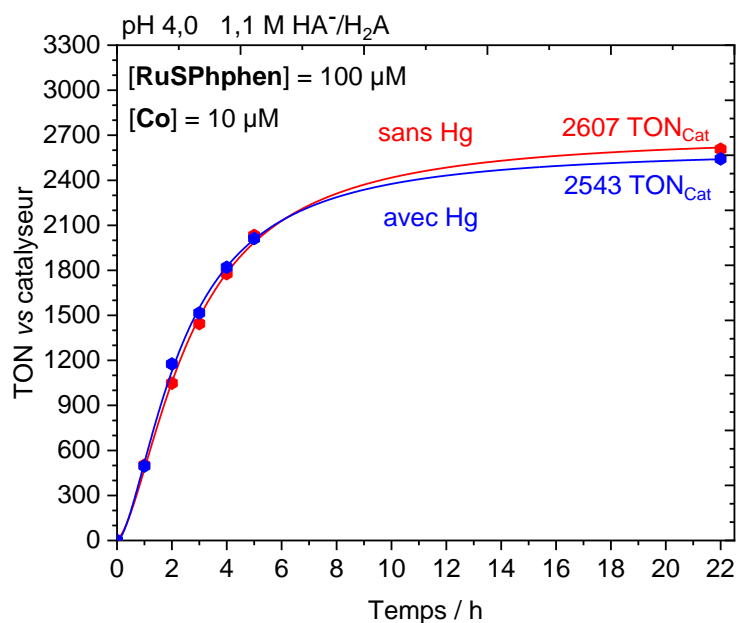


Figure 5. Production photocatalytique de dihydrogène (TON_{Cat}) en fonction du temps à partir d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) comportant le DS NaHA (0,55 M) et H_2A (0,55 M) à pH 4,0 sous irradiation de lumière visible (400 - 700 nm) en présence de **RuSPphen** (100 μM) et de **Co** (10 μM) avec mercure (bleu) et sans mercure (rouge).

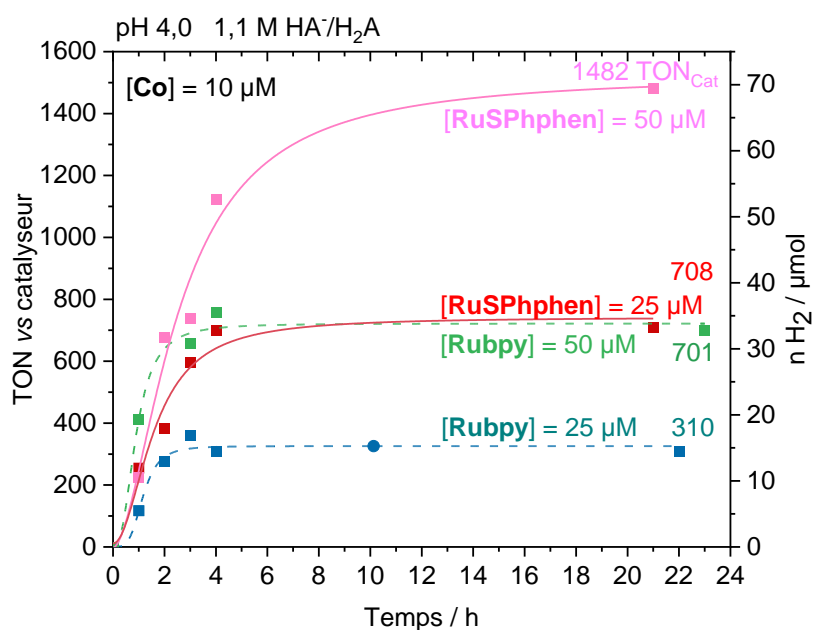


Figure 6. Production photocatalytique de dihydrogène en fonction du temps en TON_{Cat} et en n_{H_2} à partir d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) comportant le DS NaHA (0,55 M) et H_2A (0,55 M) à pH 4,0 sous irradiation de lumière visible (400 - 700 nm) en présence de **RuSPphen** ou de **Rubpy** à 50 ou 25 μM et de **Co** à 10 μM .

III.2. Activités photocatalytiques dans une solution aqueuse à 1 M de tampon acétate et 0,1 M de mélange $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,5

J'ai réalisé une autre série d'expériences avec une concentration de 0,1 M en donneur d'électron sacrificiel $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ au lieu de 1,1 M. Dans ces conditions, la solution aqueuse a été tamponnée avec de l'acétate à 1 M à pH 4,5 afin de maintenir le pH constant au cours de la photocatalyse. Avec une concentration en donneur d'électron sacrificiel divisée par onze, une meilleure stabilité des PSs de Ru est attendue, puisque le pourcentage de formation de l'état réduit, $\text{Ru}^{\bullet-}$, sujet à la dégradation par dissociation d'un ligand bidentate, sera plus faible. Les performances photocatalytiques des deux PSs de Ru à 100 μM avec 100, 50, 10 et 5 μM de catalyseur **Co** sont présentées dans la Figure 7. Comme attendu, avec 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, les systèmes photocatalytiques sont plus stables, quel que soit le PS, avec des TON_{Cat} significativement plus élevés obtenus à de faibles concentrations de **Co** par rapport à ceux obtenus avec 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,0. Ceci est encore plus patent pour le **Rubpy** aux faibles concentrations de **Co** de 10 et 5 μM , avec des TON_{Cat} atteignant 3 010 et 3 900, respectivement, après 22 h d'irradiation, comparé à 1 380 et 1 630 avec 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (Figure 3). La stabilité du système photocatalytique avec le **Rubpy**, obtenue avec 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ dans 1 M de tampon acétate, se rapproche maintenant de celle du **RuSPhphen**, avec une production de H_2 toujours effective après 12 h, conduisant à une différence moins importante en termes de TON_{Cat} entre les deux PSs. Néanmoins, le **RuSPhphen** reste le PS le plus efficace, quelle que soit la concentration du catalyseur avec des TON_{Cat} atteignant *ca.* 4 770, 3 210, 1 310 et 370 pour des concentrations respectives en catalyseur de 5, 10, 50 et 100 μM , contre 3 900, 3 010, 950 et 150 avec le **Rubpy**.

La meilleure stabilité des systèmes photocatalytiques provient d'une meilleure stabilité des PSs dans le tampon acétate 1 M avec 0,1 M de mélange $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,5 (Figure 8) par rapport au tampon 1,1 M de mélange $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,0 (Figure 4), comme le montre le suivi des solutions par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Avec 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, la dégradation des deux PSs est ralentie que ce soit en l'absence ou en présence de catalyseur (10 μM) (Figures 4 et 8). En effet, en présence de catalyseur, après *ca.* 8 h, près de 50 % du **Rubpy** et 75 % du **RuSPhphen** sont encore conservés (Figure 8(B, D)). Comme observé dans les expériences précédentes avec une concentration plus élevée en donneur d'électron sacrificiel (Figure 4), la production plus importante de H_2 dans le cas du **RuSPhphen** provient d'une meilleure stabilité de ce PS par rapport au **Rubpy**. Nous pouvons aussi noter que les TOFs initiaux sont également plus faibles avec le **RuSPhphen** qu'avec le **Rubpy** (Figures 3 et 7).

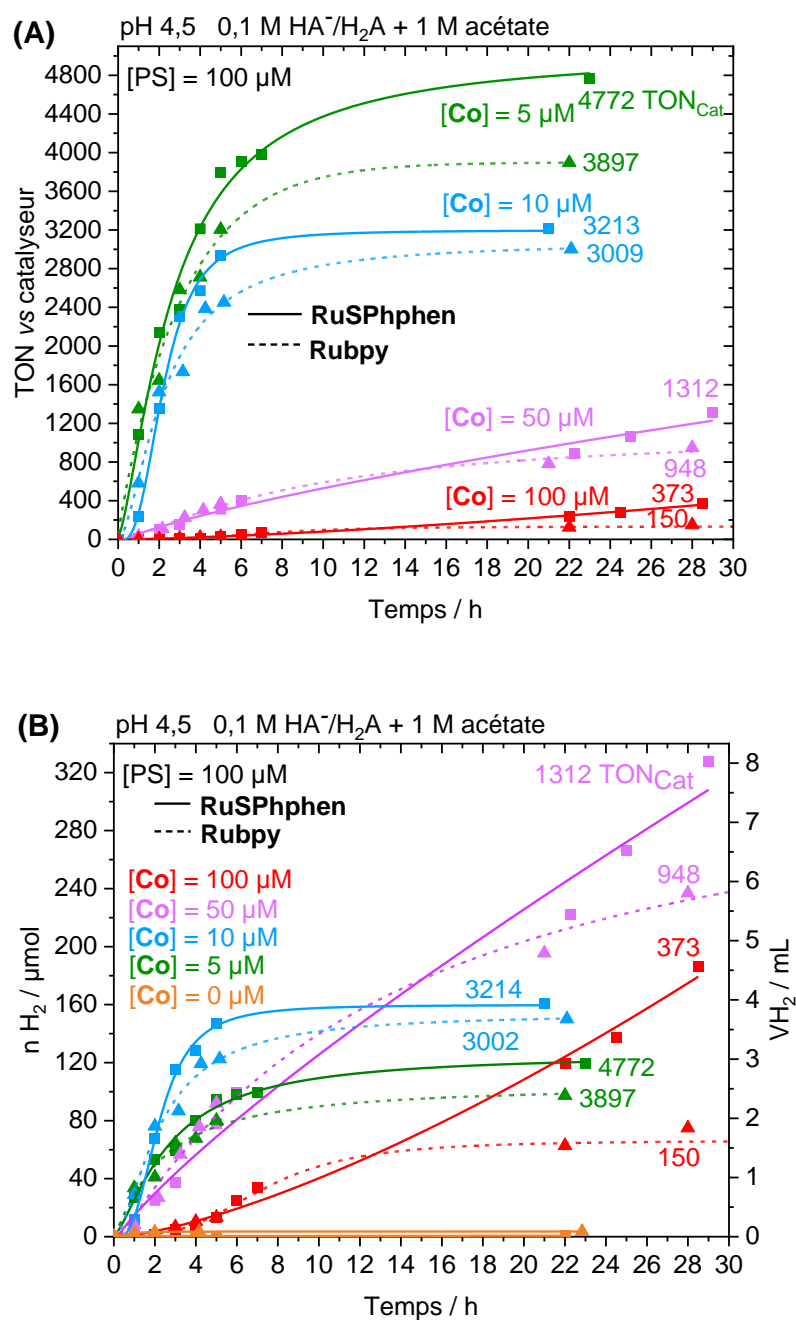


Figure 7. Production photocatalytique de dihydrogène en fonction du temps en TON_{Cat} (A) et en n_{H_2} et v_{H_2} (B) à partir d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) comportant le DS NaHA (0,0714 M), H_2A (0,0286 M) et du tampon acétate (1 M) à pH 4,5 sous irradiation de lumière visible (400 - 700 nm) en présence de **RuSPhphen** ou de **Rubpy** (100 μM) et de **Co** à 5, 10, 50 ou 100 μM .

La dégradation du PS est très probablement le principal facteur limitant la production de H_2 après une irradiation de longue durée. Cependant, l'accumulation d'acide déshydroascorbique (DHA) au cours de la photocatalyse est aussi connue (je l'ai assez seriné au Chapitre 1) pour court-circuiter progressivement la photocatalyse (*vide infra*).^{19,57,59,60,65}

Enfin, notons que les valeurs de TON_{Cat} mesurées ici sont très élevées, notamment avec le **RuSPphen** (TON_{Cat} de 4 770 et 3 200 à 5 et 10 μM de catalyseur **Co**), et atteignent presque celles obtenues avec le colorant organique TATA^+ (TON_{Cat} de 5 914 et 3 900 à 5 et 10 μM de catalyseur **Co**). Cependant, dans ces expériences, la concentration en TATA^+ était de 500 μM .³⁴ Considérons également le fait que les valeurs de TON_{Cat} obtenues précédemment par l'équipe avec le système **Rubpy/Co/HA⁻/H₂A** (0,1 M de DS) pour une concentration en **Rubpy** de 500 μM étaient plus faibles (TON_{Cat} de 2 034, 1 200 et 912 à 5, 10 et 50 μM de catalyseur **Co**) que celles obtenues dans cette étude où la concentration en **Rubpy** est divisée par 5.

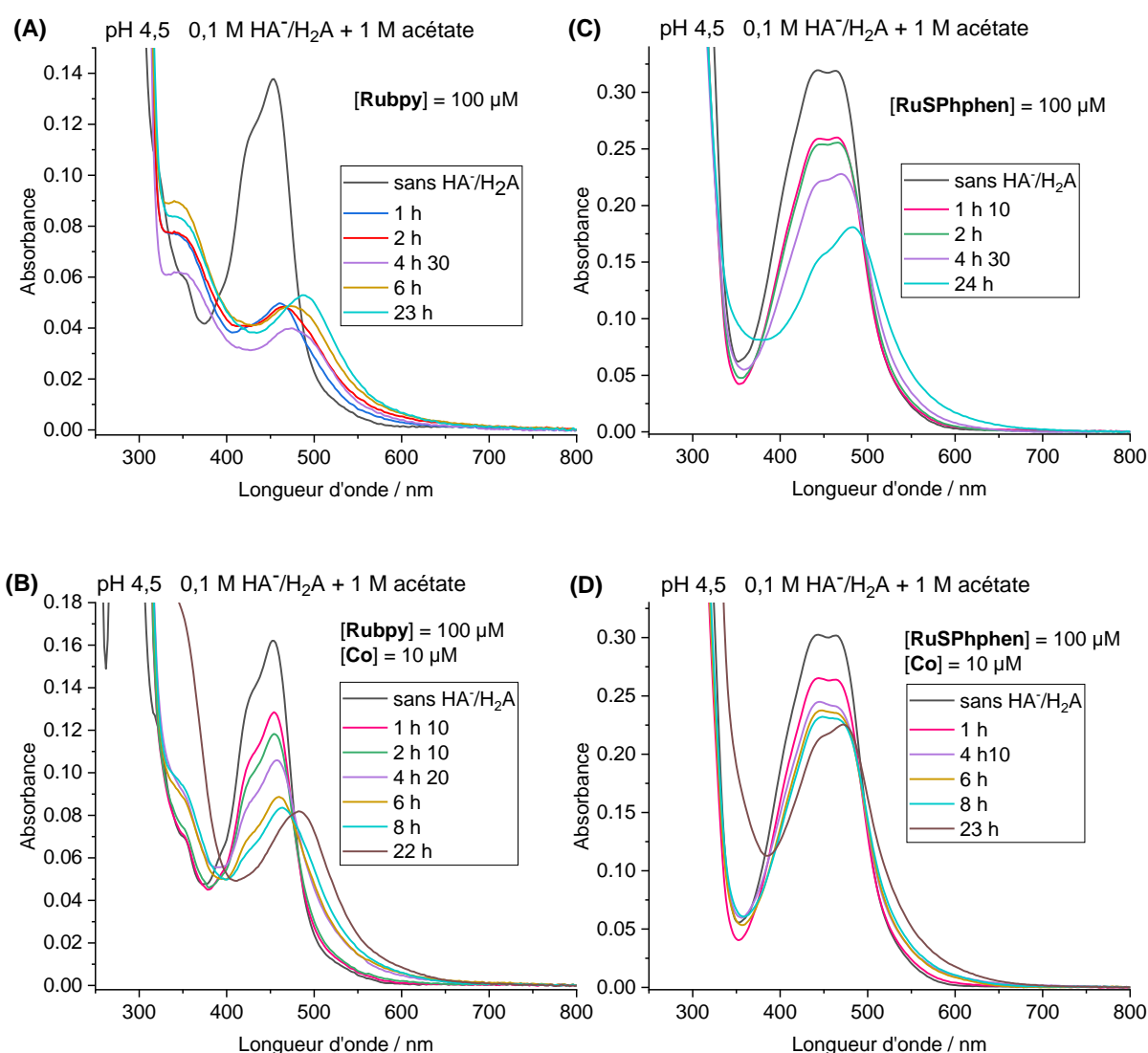


Figure 8. Evolution des spectres d'absorption UV-Vis. sous irradiation continue de lumière visible ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$) d'une solution dégazée de tampon acétate 1 M avec 0,1 M de DS NaHA/H₂A à pH 4,5 contenant du **Rubpy** (100 μM) en l'absence (A) ou en présence du catalyseur **Co** (10 μM) (B), du **RuSPphen** (100 μM) en l'absence (C) ou en présence du catalyseur **Co** (10 μM) (D); solution initiale et après différents temps d'irradiation; trajet optique = 1 mm.

IV. Etude du mécanisme du système RuSPphen/Co/HA⁻/H₂A par des mesures photophysiques

Le Schéma 2 présente les étapes potentiellement impliquées dans le mécanisme réactionnel photocatalytique. Il convient de mentionner que le catalyseur **Co**, initialement à l'état d'oxydation +III, est immédiatement réduit chimiquement par l'ascorbate dans son état [Co^{II}(CR14)Cl₂] (noté **Co^{II}**), comme cela a été montré dans les études antérieures de l'équipe.⁴⁴ Ainsi, le catalyseur de cobalt qui entre dans le cycle photocatalytique est dans son état d'oxydation **Co^{II}** et non sous sa forme **Co^{III}** initiale. Le cycle photocatalytique est initié par l'absorption d'un photon par le PS de Ru (*i.e.* le Ru^{II}) sous irradiation de lumière visible, générant l'état excité du PS (Schéma 2).

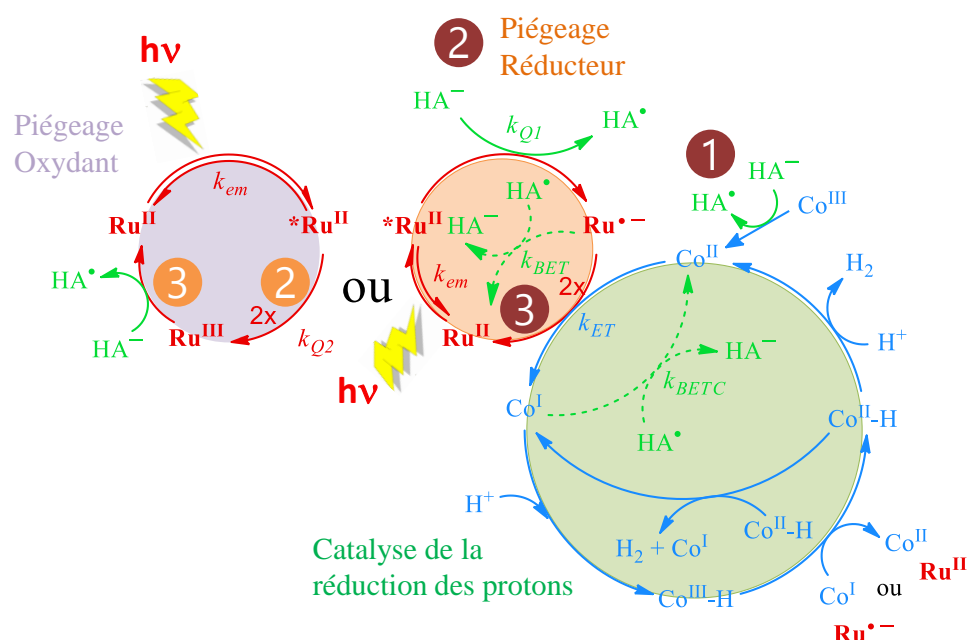


Schéma 2. Mécanismes possibles pour la production photo-induite de H₂ avec le système Ru/Co/HA⁻/H₂A (Ru = **Rubpy** ou **RuSPphen**).

En raison de l'excès important de DS HA⁻ par rapport au catalyseur, la deuxième étape généralement identifiée est la désactivation de l'état excité *Ru^{II} par un transfert d'électron du DS HA⁻ (piégeage réducteur), générant du Ru^{•-} et la forme oxydée de l'ascorbate, HA[•]. Le Ru^{•-} est un bon réducteur qui peut à son tour réduire le catalyseur **Co^{II}** en **Co^I**, reformant l'état initial du PS, le Ru^{II}. Comme nous l'avons vu à maintes reprises dans les chapitres précédents, le HA[•] va libérer un proton pour former du A^{•-}, espèce instable qui dismute en DHA (*vide supra* et Chapitre 1). Le DHA est un très bon accepteur d'électrons, capable d'arracher des électrons du PS réduit Ru^{•-} et/ou du catalyseur réduit **Co^I**. Par conséquent, je le réitère, la catalyse est court-

circuitée par des transferts d'électrons retour qui se produisent du $\text{Ru}^{\cdot-}$ vers HA^{\cdot} ou DHA (processus BET), restaurant les espèces initiales Ru^{II} et HA^- , et du Co^{I} vers HA^{\cdot} ou DHA (processus BETC), régénérant le Co^{II} . L'autre possibilité est le piégeage du *Ru par un transfert d'électron vers le catalyseur Co^{II} (piégeage oxydant), générant du Ru^{III} et le catalyseur réduit à un électron, Co^{I} , mais ce processus est généralement moins favorable (*vide infra*). L'espèce Co^{I} générée peut ensuite réagir avec des protons pour former une espèce hydrure Co^{III} (dénotée $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$) à partir de laquelle du H_2 peut être libéré suivant différents mécanismes qui peuvent se dérouler en concomitance et difficiles à démontrer expérimentalement.

Des informations sur le mécanisme photocatalytique peuvent être obtenues par des expériences de piégeage de luminescence résolues en temps et de spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde pour déterminer la cinétique de piégeage de l'état excité *RuSPphen et les cinétiques des transferts d'électrons intermoléculaires, grâce à la détection d'espèces intermédiaires telles que le $\text{RuSPphen}^{\cdot-}$ et la forme réduite active du catalyseur Co^{I} . Avant toute chose, la force motrice (*i.e.* l'enthalpie libre ΔG°) pour les processus de piégeage oxydant et réducteur du *Ru^{II} a été estimée à partir des potentiels redox aux états fondamentaux et excités des espèces HA^- , **Rubpy** et **Co** (Tableau 1, Schémas 2 et 3). Les potentiels du **RuSPphen** à l'état fondamental et à l'état excité ont été mesurés uniquement dans le DMF. Nous avons donc fait l'hypothèse que ces valeurs étaient proches de celles mesurées dans l'eau (Tableau 1). Pour ce complexe, les valeurs de potentiel déterminées dans le DMF ont donc été utilisées en les convertissant par rapport à l'électrode de référence ECS en ajoutant 298 mV. La réduction du catalyseur Co^{II} par l'état réduit $\text{RuSPphen}^{\cdot-}$ (*via* le mécanisme de piégeage réducteur) ou par l'état excité *RuSPphen (*via* le mécanisme de piégeage oxydant) est dans les deux cas une réaction thermodynamiquement favorable (Schéma 2). En effet, en considérant le potentiel de réduction du **Co** ($E_{1/2}(\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}) = -0,85 \text{ V vs ECS}$) dans l'eau, et le potentiel redox du **RuSPphen** aux états réduit et excité ($E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\cdot-}) = -1,35 \text{ V}$ et $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{*Ru}) = -0,91 \text{ V vs ECS}$, Schéma 3), la force motrice ΔG° est clairement exergonique avec des valeurs de $-0,56 \text{ V}$ et $-0,06 \text{ eV}$, respectivement. L'activation du catalyseur à travers sa réduction par l'état réduit du **RuSPphen** est donc possible.

Afin d'identifier la première étape photo-induite la plus favorable du mécanisme photocatalytique (*i.e.* le piégeage réducteur ou oxydant du *RuSPphen), des diagrammes de Stern-Volmer ont été réalisés entre le **RuSPphen** et le DS HA^- (Figures 9(A,C)) et entre le **RuSPphen** et le **Co** (Figures 9(B,D)), dans des solutions aqueuses à pH 4,0 (Figures 9(A,B)) et 4,5 (Figures 9(C,D)). Les constantes de vitesse du piégeage réducteur (k_{Q1}) et du piégeage

oxydant (k_{Q2}) ont été déterminées comme étant de $5,04 \times 10^7$ et de $7,51 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,0, respectivement, et de $9,41 \times 10^7$ et de $8,69 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,5, respectivement, (Tableau 4).

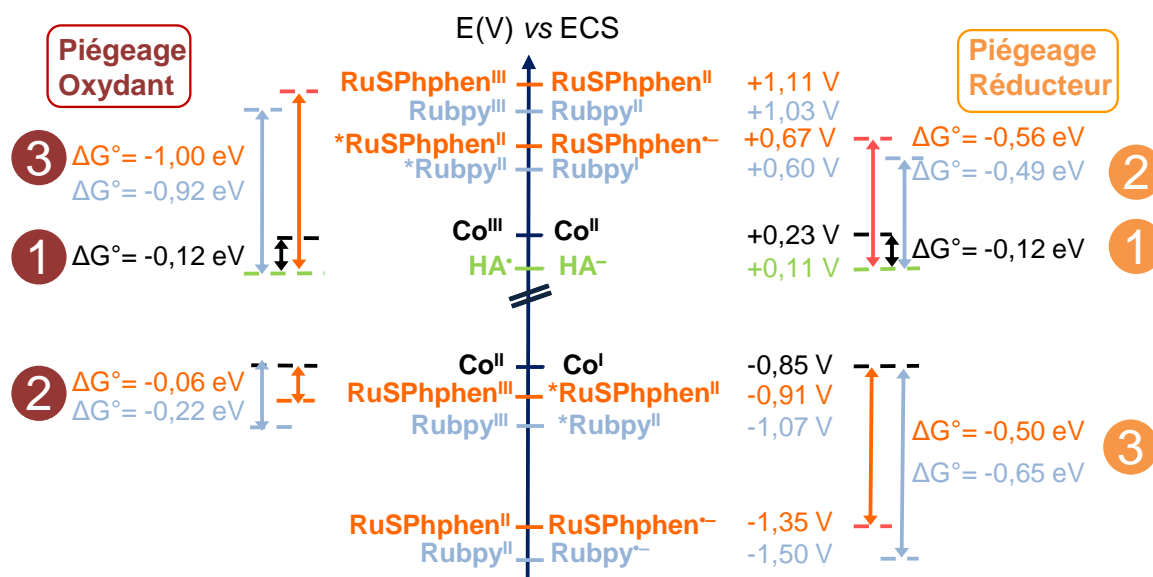


Schéma 3. Diagrammes des potentiels référencés *versus* ECS pour les couples redox des PSs **RuSPhphen** et **Rubpy** à l'état fondamental et excité, le catalyseur $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (**Co**) et le DS HA^- .

Ces constantes de vitesse sont supérieures à celles du piégeage réducteur et oxydant mesurées avec le PS de référence, **Rubpy**, dans des conditions analogues (Tableau 4). En effet, des constantes de vitesse de 1×10^7 et de $2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ont été mesurées pour le piégeage réducteur du ***Rubpy** par le DS HA^- dans l'eau respectivement aux pH 4,5⁶⁶ et 4,0 et une constante de vitesse de $1,37 \times 10^9$ et de $5,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ont été déterminées pour le piégeage oxydant du ***Rubpy** par le **Co^{II}** dans l'eau respectivement aux pH 4,5 et 4,0⁴⁴. Il convient de noter que le groupe de Brewer a observé une constante de vitesse encore plus élevée pour le piégeage réducteur ($2,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ par l'ascorbate HA^- dans l'eau) d'un photosensibilisateur de Ru au sein de la triade $[\{(\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phenRu}(\text{dpp})\}\text{RhX}_2]^{5+}$, présentant des ligands 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline 4',4''-disulfonate sur les unités ruthénium (Schéma 1).⁴³ Ce comportement cinétique différent entre les PSs **RuSPhphen** et **Rubpy** pourrait être expliqué par la différence observée dans leurs propriétés photophysiques, plus précisément leurs temps de vie à l'état excité, et indépendamment de la force motrice des transferts d'électrons de l'ascorbate vers leurs états excités et de ces derniers vers le catalyseur **Co^{II}**.

En effet, pour le piégeage oxydant du *PS par le **Co^{II}**, la force motrice ΔG° est plus faible avec le **RuSPhphen** (0,06 eV) par rapport à celle avec le **Rubpy** (0,22 eV), et pour le piégeage réducteur du *PS par le DS HA^- , la force motrice est très similaire avec le **RuSPhphen** (-0,56 eV) et le **Rubpy** (-0,49 eV). La comparaison des forces motrices des deux piégeages

entre les deux photosensibilisateurs n'explique donc pas la grande différence des constantes cinétiques observées pour ces derniers (Tableau 4). Les constantes de vitesse plus élevées des piègeages réducteur et oxydant du ***RuSPhphen** pourraient être alors attribuées à sa durée de vie beaucoup plus longue à l'état excité (3,8 μ s) en solution aqueuse dégazée par rapport à celle du ***Rubpy** (0,6 μ s) (Tableau 2),⁵² favorisant le transfert d'électron bimoléculaire à la fois entre le DS HA⁻ et le ***RuSPhphen**, et entre le ***RuSPhphen** et le **Co^{II}**.

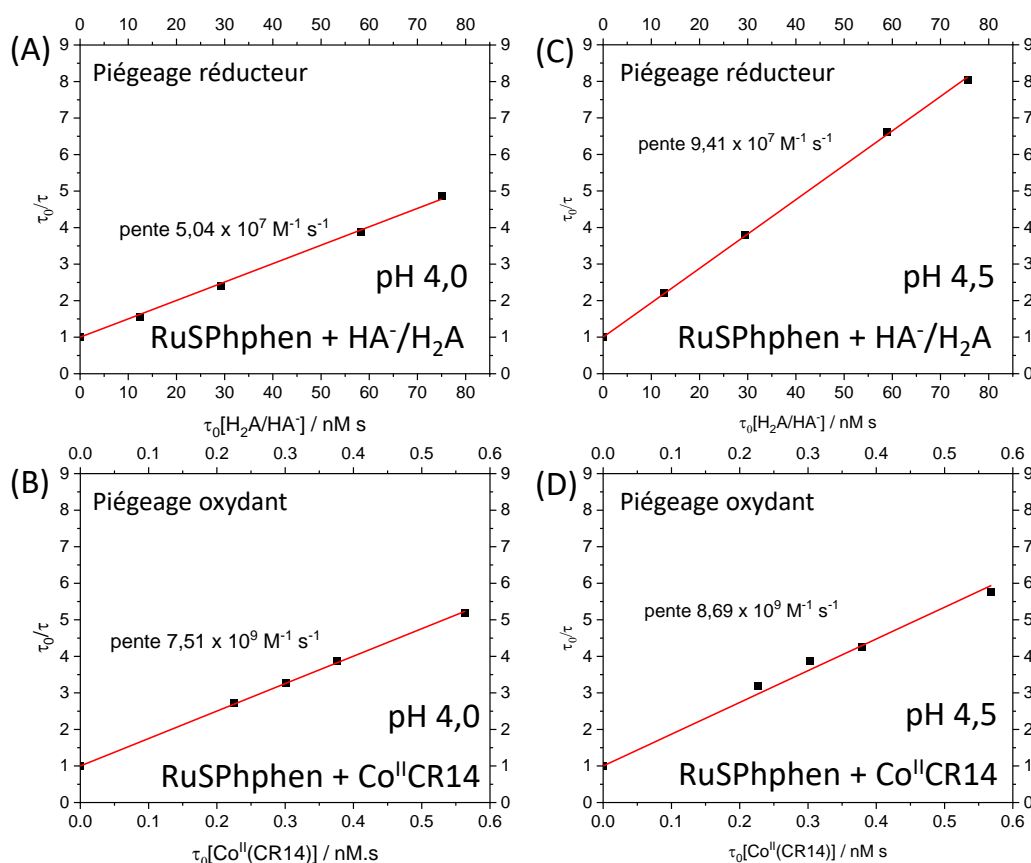


Figure 9. Diagrammes de Stern-Volmer réalisés en solution aqueuse dégazée à pH 4,0 (A-B) et 4,5 (C-D) (tampon acétate 0,1 M) pour le piègeage réducteur du **RuSPhphen** (3,4 μ M) à l'état excité par le DS NaHA/H₂A en faisant varier leur concentration totale (0 ; 3,3 ; 7,7 ; 15,4 et 19,8 mM) (A et C) ; et pour le piègeage oxydant du **RuSPhphen** (3,4 μ M) à l'état excité par le **Co^{II}** (*i.e.* [Co^{II}(CR14)(H₂O)₂]²⁺) en faisant varier sa concentration (0 ; 0,06 ; 0,08 ; 0,1 et 0,15 mM) (B et D) ; la durée de vie de l'état excité du **RuSPhphen** sans le DS NaHA/H₂A ou le catalyseur **Co^{II}** (τ_0) a été déterminée comme étant de 3,79 μ s (A), 3,76 μ s (B), 3,82 μ s (C) et 3,79 μ s (D).

Par ailleurs, au regard des constantes cinétiques du deuxième ordre mesurées pour le **RuSPhphen**, le piègeage oxydant ($7,51 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,0 et $8,69 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,5) semble plus fort que le piègeage réducteur ($5,04 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,0 et $9,41 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,5) aux deux pH (Tableau 4). Cependant, sachant que la concentration en DS (0,1 et 1,1 M) en solution est toujours supérieure à celle du catalyseur en cobalt (5 à 100 μ M) en conditions photocatalytiques, les constantes cinétiques du pseudo-premier ordre du piègeage

réducteur ($5,54 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ à pH 4,0 et $9,41 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ à pH 4,5) deviennent alors supérieures à celles du piégeage oxydant ($3,76 \times 10^4$ à $7,51 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ à pH 4,0 et $4,34 \times 10^4$ à $8,69 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ à pH 4,5). En d'autres termes, le piégeage réducteur prédomine sur le piégeage oxydant dans les systèmes photocatalytiques utilisant le **RuSPhphen**, et ceci est corroboré par une force motrice du piégeage réducteur ($-0,56 \text{ eV}$) nettement supérieure à celle du piégeage oxydant ($-0,06 \text{ eV}$) (Schéma 3). Cette prédominance du piégeage réducteur du *PS a également été observée par le passé avec le système **Rubpy/Co/HA⁻/H₂A** (Tableau 4).⁴⁴

Tableau 4. Constantes de temps et de vitesse mesurées par spectroscopie d'émission résolue dans le temps et par spectroscopie d'absorption transitoire pour des solutions aqueuses dégazées contenant du **RuSPhphen** ou du **Rubpy** en présence du couple NaHA/H₂A et/ou du catalyseur [Co(CR14)Cl₂]Cl (**Co**) dans les conditions expérimentales décrites ci-dessous ; trajet optique = 1 cm.

PS	RuSPhphen (3,4 μM)	Rubpy (10 μM)	RuSPhphen (3,4 μM)	Rubpy (83 ou 10 μM)
	Tampon acétate 0,1 M pH 4,0		Tampon acétate 0,1 M pH 4,5	
τ(*Ru) sans HA ⁻ /Co ^{IIc}	4 μs	0,6 μs	3,8 μs	0,6 μs
k _{Q1} avec HA ⁻	$5,04 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{66,67}	$9,41 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{66 a}
k _{Q2} avec Co ^{IIc}	$7,51 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁴⁴	$8,69 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,37 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{1b}
PS	RuSPhphen (50 μM)	Rubpy (130 μM)	RuSPhphen (50 μM)	Rubpy (100 μM)
	1,1 M HA ⁻ /H ₂ A pH 4,0		Tampon acétate 1 M 0,1 M HA ⁻ /H ₂ A, pH 4,5	
k _{BET} sans Co	$2,10 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁴⁵	$1,47 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$7,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁶⁸
k _{ET} avec Co	$2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Co] = 200 μM	$1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁴⁵ [Co] = 240 μM	$3,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Co] = 200 μM	n.d.
k ₁ ^d +k _{betc} avec Co	$4,68 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ [Co] = 200 μM	$2,6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ⁴⁵ [Co] = 240 μM	$7,11 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ [Co] = 200 μM	n.d.

^a mesurée avec [Rubpy] = 83 μM ; ^b mesurée avec [Rubpy] = 10 μM ; ^c l'espèce Co^{II} (*i.e.* [Co^{II}(CR14)(H₂O)₂]²⁺) utilisée pour le tracé des Stern-Volmer a été obtenue par une électrolyse exhaustive à -0,20 V vs Ag/AgCl d'une solution aqueuse (0,1 M NaClO₄, pH 4,5) de 0,5 mM de [Co^{III}(CR14)(Cl)₂]⁺ ; ^d k₁ est la constante cinétique liée à la catalyse de réduction des protons en H₂, impliquant les espèces hydrures Co^{III}-H et Co^{II}-H. n.d. : non déterminé.

Le mécanisme photocatalytique du système **RuSPhphen/Co/HA⁻/H₂A** a également été étudié par spectroscopie d'absorption transitoire. En l'absence de catalyseur, les spectres d'absorption transitoire des solutions aqueuses de **RuSPhphen** (50 μM) et HA⁻/H₂A (1,1 M à

pH 4,0 et 0,1 M à pH 4,5), après une excitation flash à 462 nm, présentent la bande d'absorption caractéristique de l'espèce réduite **RuSPhphen**^{•-} avec une transition MLCT entre 510 et 520 nm et à environ 350 nm pour une transition π - π^* (Figure 10). Une transition supplémentaire attribuée au **RuSPhphen**^{•-} est observée à *ca.* 700 nm qui pourrait être attribuée à une transition d-d. Des calculs de TD-DFT seront nécessaires pour confirmer cette attribution. Cette bande d'absorption à 700 nm est également observée dans le spectre d'absorption du **RuSPhphen**^{•-} généré par une réduction exhaustive à -1,7 V vs Ag/AgNO₃ dans le DMF (*vide supra*, Figure 2). La génération du **RuSPhphen**^{•-} par un transfert d'électron photo-induit du DS HA⁻ vers le ***RuSPhphen** est complète dans les 0,4 μ s suivant l'excitation laser (Figure 10). La décroissance du **RuSPhphen**^{•-}, suivie *via* la variation d'absorbance à 510 nm (Figure 11), peut être corrélée à une loi cinétique du second ordre (Eq. 3), et la concentration du **RuSPhphen**^{•-} tend vers zéro après presque 300 μ s. Une cinétique du second ordre peut être utilisée pour analyser la décroissance du **RuSPhphen**^{•-}, puisque cette dernière provient du transfert d'électron retour entre le **RuSPhphen**^{•-} et l'une des formes oxydées de l'ascorbate (*i.e.* HA[•] ou DHA), et les concentrations en **RuSPhphen**^{•-} et en HA[•] (ou DHA) sont considérées comme étant égales.

$$\frac{1}{[\text{Ru}^{\bullet-}]} = \frac{1}{[\text{Ru}^{\bullet-}]_0} + k_{\text{BET}}t \quad (3)$$

où k_{BET} est la constante de vitesse bimoléculaire du transfert d'électron retour. La concentration $[\text{Ru}^{\bullet-}]$ a pu être convertie en variation d'absorption à 510 nm dans les spectres d'absorption transitoire *via* la loi de Beer-Lambert, donnant la nouvelle équation (4) :

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta A_0} + k_{\text{obs}}t \quad (4)$$

où ΔA_0 est le maximum d'absorption du **RuSPhphen**^{•-} à 510 nm après l'excitation laser. La constante observable k_{obs} , qui est égale à $k_{\text{BET}}/\Delta\epsilon$, peut être déterminée comme la pente de la fonction linéaire $1/\Delta A$, tracée en fonction du temps. Les valeurs de k_{obs} ont alors été estimées à $1,15 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ avec 0,1 M de mélange HA⁻/H₂A (pH 4,5) et à $1,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ avec 1,1 M de mélange HA⁻/H₂A (pH 4,0) (Figures 11(A,C)). Des valeurs similaires ou proches de k_{obs} ont été calculées en suivant les variations d'absorption à 700 nm (Figures 11(B,D)). En supposant une valeur $\Delta\epsilon$ de $1,28 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 510 nm pour l'espèce **RuSPhphen**^{•-}, la constante k_{BET} est estimée à $1,47 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ avec 0,1 M de mélange HA⁻/H₂A et à $2,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ avec 1,1 M de mélange HA⁻/H₂A. A noter que la valeur $\Delta\epsilon$ a été déterminée à partir de la différence d'absorption à 510 nm entre les spectres du **RuSPhphen** à l'état fondamental et à l'état

monoréduit présentés dans la Figure 2. Ces constantes de vitesse sont très élevées et proches de la limite de diffusion en solution. De façon surprenante, ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles mesurées entre le **RuSpy**^{•-} et la forme oxydée de l'ascorbate HA[•] dans des conditions expérimentales similaires ($7,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ avec 0,1 M de mélange HA⁻/H₂A⁶⁸ et $3,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ avec 1,1 M de mélange HA⁻/H₂A,⁴⁵ Tableau 4). Ce transfert d'électron retour plus rapide, régénérant le **RuSPHphen** initial, pourrait expliquer la plus grande stabilité de ce PS, comparée à celle du **RuSpy** au cours de la photocatalyse.

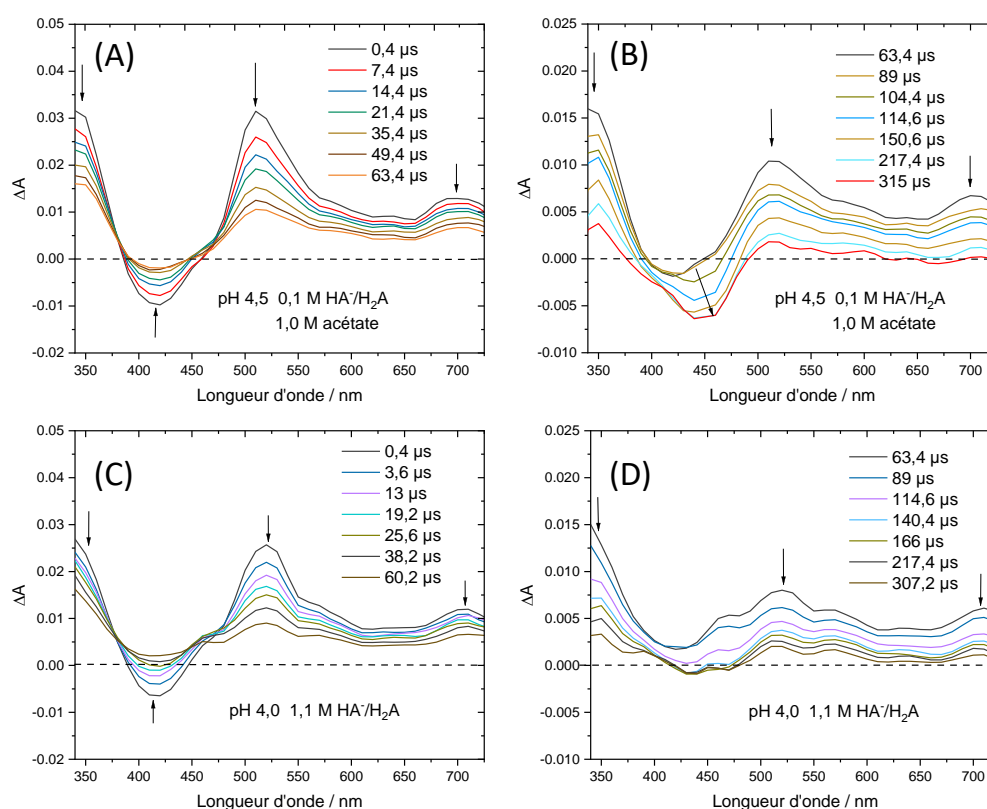


Figure 10. Spectres d'absorption transitoire après excitation laser ($\lambda = 462 \text{ nm}$) (A et B) d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate 1 M et de DS NaHA/H₂A (0,1 M) à pH 4,5 contenant du **RuSPHphen** (50 μM) dans les plages de temps 0,4 – 63,4 μs (A) et 63,4 – 315 μs (B), et (C et D) d'une solution aqueuse dégazée à pH 4,0 contenant le DS NaHA/H₂A (1,1 M) et du **RuSPHphen** (50 μM) dans les plages de temps 0,4 – 60,2 μs (C) et 63,4 – 307,2 μs (D) ; trajet optique = 1 cm.

En présence de catalyseur, les spectres d'absorption transitoire des solutions aqueuses contenant du **RuSPHphen** (50 μM), du **Co** (200 μM) et du DS HA⁻/H₂A (1,1 M à pH 4,0 et 0,1 M à pH 4,5) présentent également la signature caractéristique de l'espèce réduite **RuSPHphen**^{•-} à 350, 510 et 700 nm (Figure 12), confirmant que l'étape initiale du mécanisme photocatalytique est un piégeage réducteur de l'état excité ***RuSPHphen** par l'ascorbate HA⁻. Comme observé dans les Figures 10 et 11 avec le mélange simple de **RuSPHphen** et HA⁻/H₂A, la croissance des bandes d'absorption du **RuSPHphen**^{•-} à 510 nm en présence de Cat et de DS,

présentée dans la Figure 12, se produit toujours dans les premières 0,4 μs après le flash laser, suivant une cinétique de pseudo-premier ordre avec des constantes de vitesse de $2,86 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 35 \text{ ns}$, Figure 13(B)) à 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ et de $8,20 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 12,2 \text{ ns}$, Figure 13(D)) à 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$.

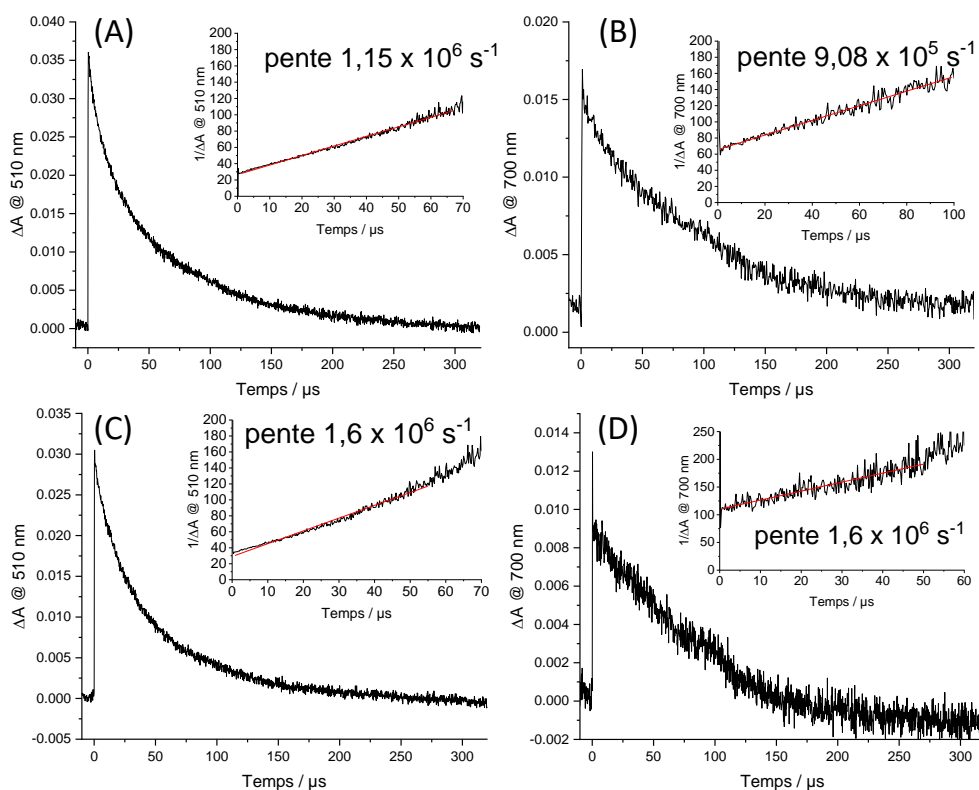


Figure 11. Suivis de l'absorption transitoire à l'échelle de temps microseconde enregistrés à 510 (A et C) et 700 nm (B et D) après excitation laser ($\lambda = 462 \text{ nm}$) (A et B) d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate 1 M et de DS NaHA/ H_2A (0,1 M) à pH 4,5 contenant du **RuSPhphen** (50 μM) et (C et D) d'une solution aqueuse dégazée de 1,1 M de DS NaHA/ H_2A à pH 4,0 contenant du **RuSPhphen** (50 μM) ; trajet optique = 1 cm. Encarts : analyse cinétique du second ordre de la décroissance à 510 (A et C) et 700 nm (B et D). Les pentes donnent une cinétique de second ordre ($k_{\text{obs}} = k_{\text{BET}} / \Delta\epsilon$) de $1,15 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (A) et de $9,08 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (B) respectivement avec les décroissances à 510 et 700 nm à pH 4,5, et de $1,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (C et D) avec les décroissances à 510 et 700 nm à pH 4,0.

La formation du $\text{Ru}^{\cdot-}$ dans le système **RuSPhphen/Co/HA⁻/H₂A** est 5 à 6 fois plus rapide que dans les systèmes **Rubpy/Co/HA⁻/H₂A** (avec 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, à pH 4,0)⁴⁵ et **Rubpy/[Rh(tpy)(CH₃CN)(Cl)₂]⁺/HA⁻/H₂A** (avec 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, à pH 4,5)⁶⁸ dans des conditions expérimentales similaires. Il convient de noter que la constante de vitesse plus élevée pour la formation de $\text{Ru}^{\cdot-}$ à 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ par rapport à celle à 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, est directement corrélée à la concentration plus élevée d'ascorbate qui favorise la réduction de l'état excité du **RuSPhphen**. La décroissance de la bande d'absorption du **RuSPhphen^{·-}** en présence de **Co** et de DS HA^- , observée dans les spectres d'absorption transitoire (Figure 12)

et le suivi de l'absorption transitoire à 510 nm (Figures 13(A,C)), est complète après *ca.* 8 μ s, ce qui est beaucoup plus rapide que la décroissance de la bande d'absorption du **RuSPhphen**^{•-} observée sans catalyseur (complète après *ca.* 300 μ s, Figures 10 et 11).

En considérant que la décroissance du **RuSPhphen**^{•-} est principalement due à un transfert d'électron vers le catalyseur **Co** présent en grand excès dans la solution (200 μ M), elle peut être mise en corrélation avec une loi cinétique de pseudo-premier ordre suivant l'équation (5) :

$$\ln[Ru^{\bullet-}] = \ln[Ru^{\bullet-}]_0 - k_{obs}t \quad (5)$$

En considérant la loi de Beer-Lambert, la concentration du **RuSPhphen**^{•-} [$Ru^{\bullet-}$] peut être alors convertie en variation d'absorption à 510 nm dans les spectres d'absorption transitoire selon l'équation (6) :

$$\ln \Delta A = \ln \Delta A_0 - k_{obs}t \quad (6)$$

où la constante de vitesse observable k_{obs} est égale à $k_{ET} \times [Co]$, k_{ET} étant la constante de vitesse du transfert d'électron du **RuSPhphen**^{•-} au catalyseur **Co^{II}** et $[Co]$ étant la concentration en catalyseur de cobalt (200 μ M), considérée comme une constante puisqu'il est en grand excès par rapport au $Ru^{\bullet-}$ généré pendant la photocatalyse. k_{obs} peut donc être déterminée comme la pente de la fonction linéaire $\ln(\Delta A)$ tracée en fonction du temps. Les valeurs de k_{obs} ont alors été estimées à $6,6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ avec 0,1 M de DS HA^-/H_2A (pH 4,5) et à $4,04 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ avec 1,1 M de DS HA^-/H_2A (pH 4,0) (Figures 13(A,C)). En considérant une concentration en **Co** de 200 μ M, la constante de vitesse k_{ET} est donc estimée à $3,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ avec 0,1 M de DS HA^-/H_2A et à $2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ avec 1,1 M de DS HA^-/H_2A . Ces deux constantes de vitesse sont assez élevées, ce qui atteste que l'état réduit du **RuSPhphen** est capable de transférer des électrons très rapidement et efficacement vers le catalyseur de cobalt. Une constante k_{ET} assez similaire de $1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a précédemment été rapportée par notre équipe avec le système photocatalytique employant le couple **Rubpy/Co** en présence de HA^-/H_2A (à 1,1 M) à pH 4,0.⁴⁵

Parallèlement à la disparition du **RuSPhphen**^{•-} observée à 510 et 700 nm dans les spectres d'absorption transitoire, l'apparition du **Co^I**, qui est le résultat d'un transfert d'électron du **RuSPhphen**^{•-} vers le **Co^{II}**, est observée par la croissance de deux bandes entre 430 et 460 nm, et d'une large bande au-dessus de 550 nm avec un maximum à 700 nm (Figure 12). Une signature spectroscopique identique pour la forme réduite du catalyseur **Co^I** a été précédemment observée par spectroscopie d'absorption transitoire en présence du colorant organique TATA⁺ et de 0,1 M HA^-/H_2A à pH 4,5.⁶⁹ La formation et la disparition de l'espèce

Co^{I} peuvent être observées en suivant la bande d'absorption transitoire à 700 nm, bien que les changements de cette bande soient assez complexes (Figures 14(A, D)). Premièrement, une diminution très rapide est observée à 700 nm avec des constantes de temps de 89,9 ns à 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ et de 14,1 ns à 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (Figures 14(B, E)), respectivement, cette dernière étant attribuée à la disparition du Ru^+ , qui présente une bande d'absorption à cette longueur d'onde. Après cette décroissance rapide, une nouvelle croissance de la bande à 700 nm se produit dans une échelle de temps de 20 μs (Figures 14(A, D)), ainsi qu'un changement de la forme de la bande d'absorption entre 550 et 725 nm, observé dans les spectres d'absorption transitoire (Figures 12(A, C)). Cette croissance de la bande à 700 nm est liée à la formation de l'espèce Co^{I} . Ensuite, cette bande subit une diminution due à une protonation oxydative du Co^{I} générant l'espèce hydrure $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$, intermédiaire clé pour la formation de H_2 (Schéma 2).

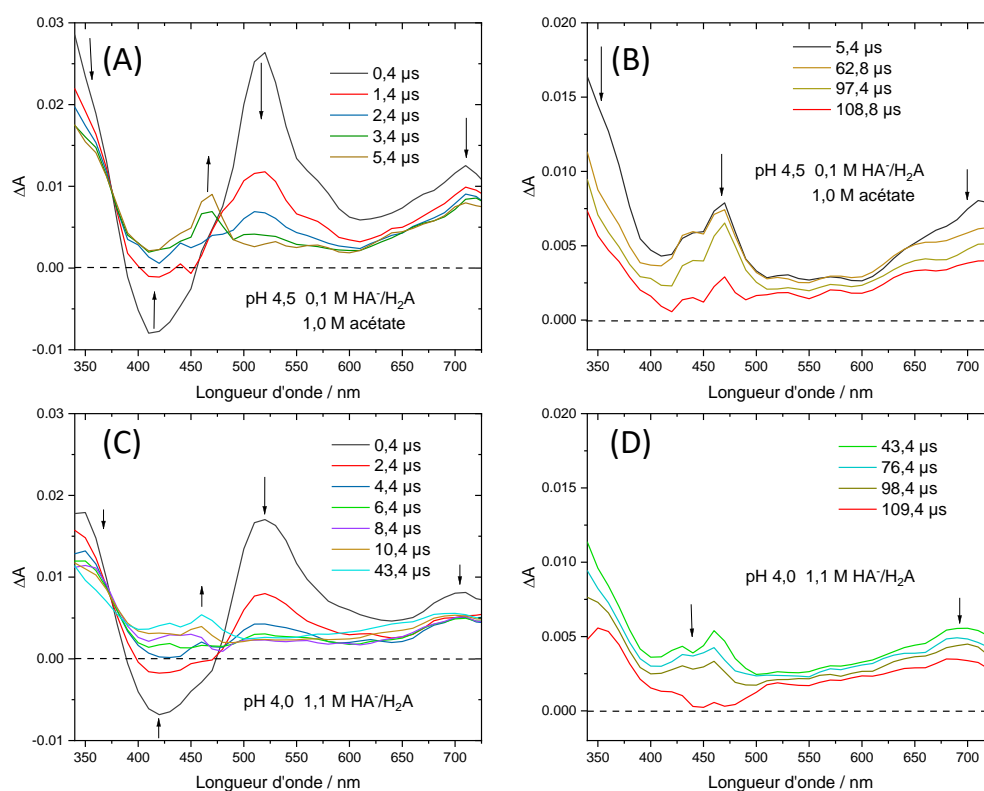


Figure 12. Spectres d'absorption transitoire après excitation laser ($\lambda = 462$ nm) (A et B) d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate 1 M et de DS $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (0,1 M) à pH 4,5 contenant du **RuSPhphen** (50 μM), du **Co** (200 μM) dans les plages de temps 0,4 - 5,4 μs (A) et 5,4 - 108,8 μs (B), et (C et D) d'une solution aqueuse de DS $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (1,1 M) à pH 4,0 contenant du **RuSPhphen** (50 μM) et du **Co** (200 μM) dans les plages de temps 0,4 - 43,4 μs (C) et 43,4 - 109,4 μs (D) ; trajet optique = 1 cm.

Cette décroissance à 700 nm peut être analysée *via* une loi cinétique de pseudo-premier ordre (Eq. 6), puisque la concentration de la source de protons (*i.e.* $0,55 > [\text{H}_2\text{A}] > 0,03$ M) est

en grand excès par rapport à celle de l'espèce Co^{I} . La constante de vitesse k_{obs} pour la formation de l'espèce hydrure $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ peut être déterminée comme la pente de la fonction linéaire $\ln(\Delta A)$ tracée en fonction du temps (*vide supra*), qui donne les valeurs de $7,11 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ avec 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (pH 4,5) et de $4,68 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ avec 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (pH 4,0) (Figures 14(C, F)). Ces constantes de vitesse pour la génération de $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ à partir du catalyseur **Co** sont cohérentes avec celles précédemment rapportées par notre équipe, qui ont été estimées à $7,1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ avec 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (pH 4,5)³⁵ en présence du TATA^+ comme PS et à $2,6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ avec 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (pH 4,0)⁴⁵ en présence de **Rubpy**.

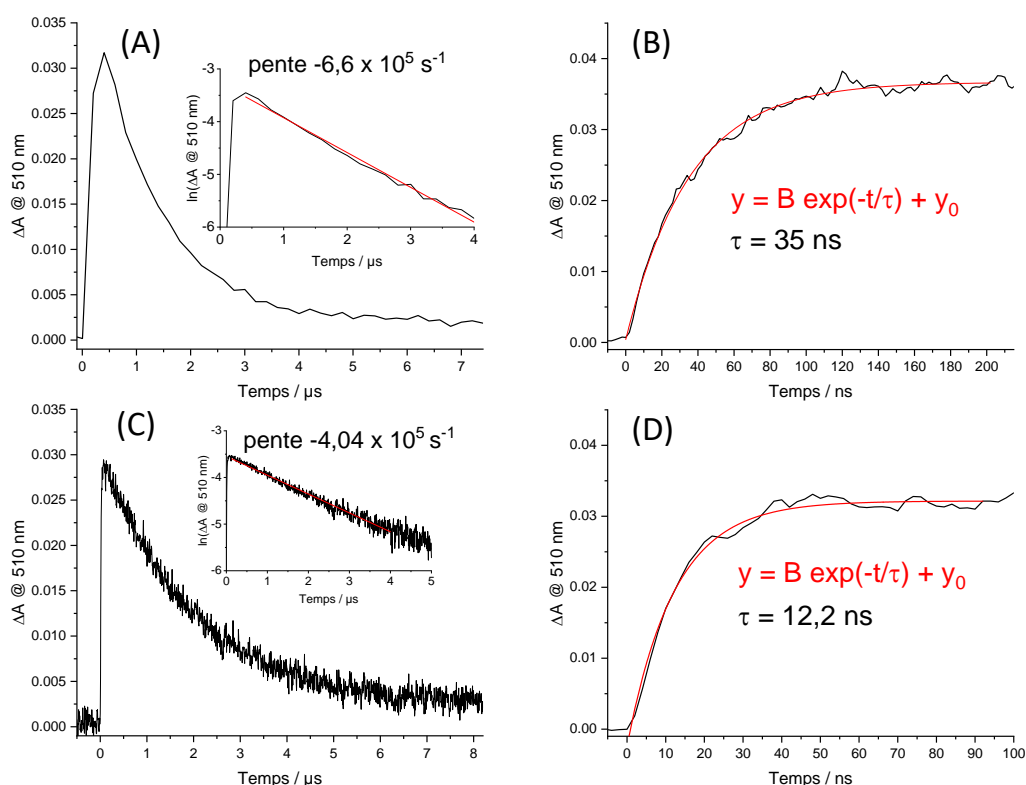


Figure 13. Suivis de l'absorption transitoire enregistrés à 510 nm après excitation laser ($\lambda = 462 \text{ nm}$) (A et B) d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate 1 M et de DS $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ (0,1 M) à pH 4,5 contenant du **RuSPhphen** (50 μM) et du **Co** (200 μM) dans les plages de temps 0 - 7 μs (A, décroissance) et 0 - 210 ns (B, croissance), et (C et D) une solution aqueuse dégazée de 1,1 M de DS $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,0 contenant du **RuSPhphen** (50 μM), du **Co** (200 μM) et dans les plages de temps 0 - 8 μs (C, décroissance) et 0 - 100 ns (D, croissance) ; trajet optique = 1 cm. Encarts : analyse cinétique de pseudo-premier ordre de la décroissance à 510 nm (A et C). Les pentes des décroissances à 510 nm donnent une cinétique de second ordre (k_{obs}) de $6,6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (A) à pH 4,5 et de $4,04 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (C) à pH 4,0.

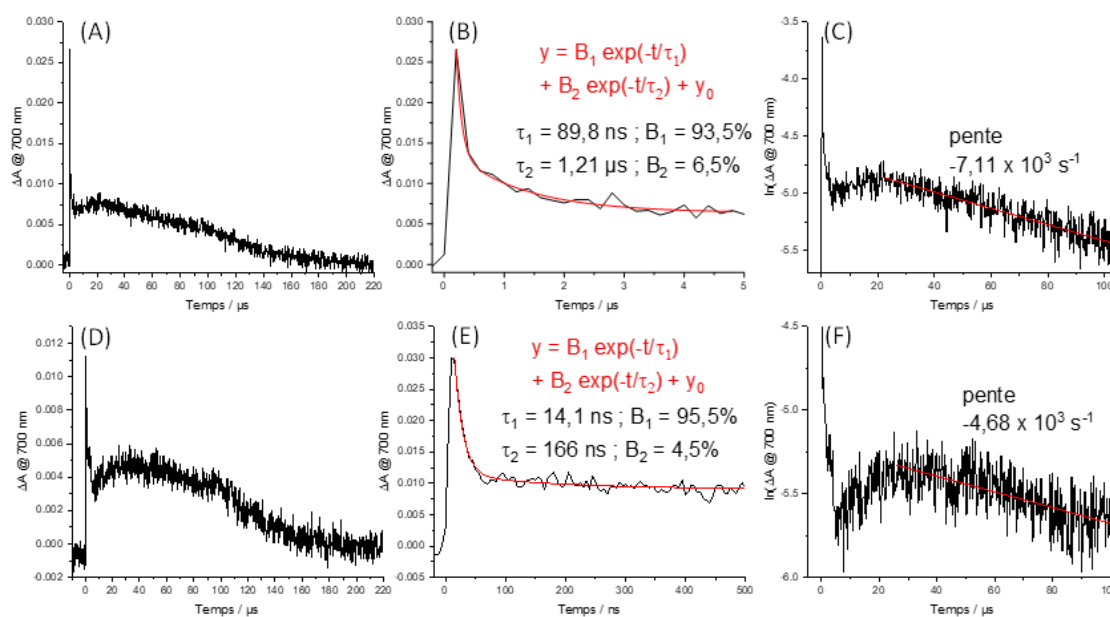


Figure 14. Suivis de l'absorption transitoire enregistrés à 700 nm après excitation laser ($\lambda = 462$ nm) (A-C) d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate 1 M à pH 4,5 et de DS NaHA/H₂A (0,1 M) contenant du **RuSPhphen** (50 μ M) et du **Co** (200 μ M) dans les plages de temps 0 - 220 μ s (A), 0 - 5 μ s (B) et 0 - 105 μ s (C), et (D-F) d'une solution aqueuse dégazée de 1,1 M de DS NaHA/H₂A à pH 4,0 contenant du **RuSPhphen** (50 μ M) et du **Co** (200 μ M) dans les plages de temps 0 - 220 μ s (D), 0 - 500 ns (E) et 0 - 103 μ s (F) ; trajet optique = 1 cm. Analyses cinétiques de pseudo-premier ordre de la décroissance à 700 nm (B-C et E-F). Les pentes liées à la disparition de l'espèce **Co^I** en solution donnent une cinétique de pseudo-premier ordre de $7,11 \times 10^3$ s⁻¹ (C) avec 0,1 M de DS NaHA/H₂A à pH 4,5 et de $4,68 \times 10^3$ s⁻¹ avec 1,1 M de DS NaHA/H₂A à pH 4,0 (F).

V. Conclusion

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre était d'accroître la stabilité du photosensibilisateur de la famille des ruthénium tris-bipyridine qui est la principale limitation de ces PSs moléculaires. Un analogue hydrosoluble Na₄[Ru((SO₃Ph)₂phen)₃] (**RuSPhphen**) a été utilisé en raison d'un coefficient d'absorption deux fois plus élevé que celui du **Rubpy** et une durée de vie beaucoup plus longue de son état excité, tout en conservant des potentiels redox assez similaires. Ce dérivé a été testé en association avec le catalyseur de cobalt, [Co^{III}(CR14)Cl₂]⁺ (**Co**), performant pour la formation de H₂ dans l'eau acide, et avec l'ascorbate (HA⁻) comme DS. Des études comparatives dans des conditions expérimentales similaires avec le PS **Rubpy** de référence ont également été réalisées. Différents PSs et concentrations en catalyseur ont été étudiés dans deux milieux aqueux différents : dans 1,1 M de DS HA⁻/H₂A à pH 4,0 et dans 0,1 M de DS HA⁻/H₂A à pH 4,5 avec un tampon acétate 1 M. Quel que soit le milieu, les systèmes photocatalytiques pour la production de H₂ avec le **RuSPhphen** ont montré une stabilité supérieure et donc une plus grande quantité de H₂ produite par rapport au **Rubpy**,

lorsque de faibles concentrations en catalyseur par rapport au PS ont été utilisées. En ce qui concerne la cinétique initiale de la production de H₂, elle a été beaucoup plus lente dans le cas du **RuSPhphen** par rapport à celle du **Rubpy**, quelle que soit la concentration en catalyseur, comme l'ont attesté les valeurs initiales de TOF_{Cat} plus faibles. La luminescence résolue en temps et la spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde ont également été utilisées pour étudier la cinétique de piégeage de l'état excité ***RuSPhphen**, ainsi que le mécanisme photocatalytique associé, grâce à la détection d'intermédiaires clés tels que le **RuSPhphen^{•-}** et la forme réduite **Co^I** active du catalyseur. Cette étude photophysique a clairement mis en exergue le fait que la première étape du cycle photocatalytique avec le système **RuSPhphen/Co/HA⁻/H₂A** est le piégeage réducteur du ***RuSPhphen** par l'ascorbate HA⁻, générant l'état réduit **RuSPhphen^{•-}**, et que ce piégeage réducteur est plus rapide (k_{Q1} de $5,04 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,0 et de $9,41 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,5) que celui entre le ***Rubpy** et le DS HA⁻ (k_{Q2} de $2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,0 et de $1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,5). L'espèce **RuSPhphen^{•-}** est ainsi générée de façon véloce au cours de la photocatalyse, mais l'étude par absorption transitoire montre également que cette espèce disparaît très rapidement en l'absence de catalyseur (k_{BET} de $1,5$ à $2,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), par un transfert d'électron retour entre le **RuSPhphen^{•-}** et l'état oxydé du DS, *i.e.* HA[•] ou DHA. Cette promptre recombinaison des charges participerait à accroître la stabilité du **RuSPhphen** au cours de la photocatalyse, par rapport au **Rubpy**, dont le transfert d'électron retour est nettement plus lent ($3,5$ à $7,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La plus grande stabilité du **RuSPhphen**, par rapport au **Rubpy**, pourrait aussi provenir d'une plus grande délocalisation du radical anion sur le ligand conjugué et étendu dibenzène sulfonate-phénanthroline dans l'état réduit **RuSPhphen^{•-}**, qui serait alors moins prompt à perdre un ligand en milieu aqueux acide. Enfin, l'étude par absorption transitoire montre que la réduction du catalyseur **Co^{II}** en **Co^I** est tout aussi rapide et thermodynamiquement favorable par le **RuSPhphen^{•-}** (k_{ET} de $2,0$ à $3,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et ΔG° de $-0,50 \text{ eV}$) que par le **Rubpy^{•-}** (k_{ET} de $1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et ΔG° de $-0,65 \text{ eV}$). Ceci tend à démontrer que le PS **RuSPhphen**, en plus d'une plus grande stabilité, possède un pouvoir réducteur équivalent à celui du **Rubpy**, ce qui devrait lui permettre d'activer de façon photo-induite un large panel de catalyseurs moléculaires pour la réduction des protons en H₂, mais aussi pour la réduction du CO₂.

Références bibliographiques

- (1) Kalyanasundaram, K. Photophysics, Photochemistry and Solar Energy Conversion with Tris(Bipyridyl)Ruthenium(II) and Its Analogues. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46* (C), 159–244. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(82\)85003-0](https://doi.org/10.1016/0010-8545(82)85003-0).
- (2) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. Ru(II) Polypyridine Complexes - Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemi-Luminescence. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8).
- (3) Willkomm, J.; Orchard, K. L.; Reynal, A.; Pastor, E.; Durrant, J. R.; Reisner, E. Dye-Sensitised Semiconductors Modified with Molecular Catalysts for Light-Driven H₂ Production. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *45* (1), 9–23. <https://doi.org/10.1039/C5CS00733J>.
- (4) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6595–6663. https://doi.org/10.1021/CR900356P/ASSET/CR900356P.FP.PNG_V03.
- (5) Yuan, Y.-J.; Yu, Z.-T.; Chen, D.-Q.; Zou, Z.-G. Metal-Complex Chromophores for Solar Hydrogen Generation. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (3), 603–631. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00436A>.
- (6) Kim, D.; Teets, T. S. Strategies for Accessing Photosensitizers with Extreme Redox Potentials. *Chem. Phys. Rev.* **2022**, *3* (2), 021302. <https://doi.org/10.1063/5.0084554>.
- (7) Khnayzer, R. S.; McCusker, C. E.; Olaiya, B. S.; Castellano, F. N. Robust Cuprous Phenanthroline Sensitizer for Solar Hydrogen Photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (38), 14068–14070. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1021/ja407816f>.
- (8) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5322–5363. <https://doi.org/10.1021/cr300503r>.
- (9) Berardi, S.; Drouet, S.; Francas, L.; Gimbert-Surinach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.; Stoll, T.; Llobet, A. Molecular Artificial Photosynthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7501–7519. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60405e>.
- (10) Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. Photoredox Catalysis in Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (16), 6898–6926. https://doi.org/10.1021/ACS.JOC.6B01449/ASSET/IMAGES/LARGE/JO-2016-01449T_0041.JPEG.
- (11) König, B. Photocatalysis in Organic Synthesis – Past, Present, and Future. *European J.*

- Org. Chem.* **2017**, *2017* (15), 1979–1981. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201700420>.
- (12) Wu, Y.; Kim, D.; Teets, T. S. Photophysical Properties and Redox Potentials of Photosensitizers for Organic Photoredox Transformations. *Synlett* **2022**, *33* (12), 1154–1179. <https://doi.org/10.1055/A-1390-9065/ID/JR000-10>.
- (13) Srivastava, V.; Singh, P. K.; Singh, P. P. Recent Advances of Visible-Light Photocatalysis in the Functionalization of Organic Compounds. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2022**, *50*, 100488. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2022.100488>.
- (14) Collomb, M. N.; Morales, D. V.; Astudillo, C. N.; Dautreppe, B.; Fortage, J. Hybrid Photoanodes for Water Oxidation Combining a Molecular Photosensitizer with a Metal Oxide Oxygen-Evolving Catalyst. *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *4* (1), 31–49. <https://doi.org/10.1039/C9SE00597H>.
- (15) Young, K. J.; Martini, L. A.; Milot, R. L.; Snoeberger, R. C.; Batista, V. S.; Schmuttenmaer, C. A.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Light-Driven Water Oxidation for Solar Fuels. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (21–22), 2503–2520. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2012.03.031>.
- (16) Fukuzumi, S.; Jung, J.; Yamada, Y.; Kojima, T.; Nam, W. Homogeneous and Heterogeneous Photocatalytic Water Oxidation by Persulfate. *Chem. – An Asian J.* **2016**, *11* (8), 1138–1150. <https://doi.org/10.1002/ASIA.201501329>.
- (17) Ye, S.; Ding, C.; Liu, M.; Wang, A.; Huang, Q.; Li, C. Water Oxidation Catalysts for Artificial Photosynthesis. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (50), 1902069. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201902069>.
- (18) Queyriaux, N.; Jane, R. T.; Massin, J.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M. Recent Developments in Hydrogen Evolving Molecular Cobalt(II)–Polypyridyl Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 3–19. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.014>.
- (19) Stoll, T.; Castillo, C. E.; Kayanuma, M.; Sandroni, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Photo-Induced Redox Catalysis for Proton Reduction to Hydrogen with Homogeneous Molecular Systems Using Rhodium-Based Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 20–37. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.002>.
- (20) Eckenhoff, W. T. Molecular Catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for Hydrogen Generation in Artificial Photosynthetic Systems. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 295–316. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.002>.
- (21) Tong, L.; Duan, L.; Zhou, A.; Thummel, R. P. First-Row Transition Metal Polypyridine

- Complexes That Catalyze Proton to Hydrogen Reduction. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *402*, 213079. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2019.213079>.
- (22) Lim, R. J.; Xie, M.; Sk, M. A.; Lee, J. M.; Fisher, A.; Wang, X.; Lim, K. H. A Review on the Electrochemical Reduction of CO₂ in Fuel Cells, Metal Electrodes and Molecular Catalysts. *Catal. Today* **2014**, *233*, 169–180. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2013.11.037>.
- (23) Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O. Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Metal Complexes. *J. Photochem. Photobiol C* **2015**, *25*, 106–137. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.09.001>.
- (24) Bonin, J.; Maurin, A.; Robert, M. Molecular Catalysis of the Electrochemical and Photochemical Reduction of CO₂ with Fe and Co Metal Based Complexes. Recent Advances. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 184–198. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.005>.
- (25) Elgrishi, N.; Chambers, M. B.; Wang, X.; Fontecave, M. Molecular Polypyridine-Based Metal Complexes as Catalysts for the Reduction of CO₂. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (3), 761–796. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/c5cs00391a>.
- (26) Stanbury, M.; Compain, J.-D.; Chardon-Noblat, S. Electro and Photoreduction of CO₂ Driven by Manganese-Carbonyl Molecular Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *361*, 120–137. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.014>.
- (27) Dalle, K. E.; Warnan, J.; Leung, J. J.; Reuillard, B.; Karmel, I. S.; Reisner, E. Electro- and Solar-Driven Fuel Synthesis with First Row Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (4), 2752–2875. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00392>.
- (28) Boutin, E.; Merakeb, L.; Ma, B.; Boudy, B.; Wang, M.; Bonin, J.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Robert, M. Molecular Catalysis of CO₂ Reduction: Recent Advances and Perspectives in Electrochemical and Light-Driven Processes with Selected Fe, Ni and Co Aza Macrocyclic and Polypyridine Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (16), 5772–5809. <https://doi.org/10.1039/D0CS00218F>.
- (29) Kumagai, H.; Tamaki, Y.; Ishitani, O. Photocatalytic Systems for CO₂ Reduction: Metal-Complex Photocatalysts and Their Hybrids with Photofunctional Solid Materials. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55* (7), 978–990. https://doi.org/10.1021/ACS.ACCOUNTS.1C00705/ASSET/IMAGES/LARGE/AR1C00705_0022.JPEG.
- (30) Whang, D. R.; Sakai, K.; Park, S. Y. Highly Efficient Photocatalytic Water Reduction with Robust Iridium(III) Photosensitizers Containing Arylsilyl Substituents. *Angew.*

- Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (44), 11612–11615. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201305684>.
- (31) Stoll, T.; Gennari, M.; Fortage, J.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Poizat, O.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. An Efficient RuII–RhIII–RuII Polypyridyl Photocatalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Aqueous Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 1654–1658. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/anie.201308132>.
- (32) Eckenhoff, W. T.; Eisenberg, R. Molecular Systems for Light Driven Hydrogen Production. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (42), 13004–13021. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/C2DT30823A>.
- (33) Cecconi, B.; Manfredi, N.; Montini, T.; Fornasiero, P.; Abbotto, A. Dye-Sensitized Solar Hydrogen Production: The Emerging Role of Metal-Free Organic Sensitizers. *European J. Org. Chem.* **2016**, *2016* (31), 5194–5215. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201600653>.
- (34) Gueret, R.; Poulard, L.; Oshinowo, M.; Chauvin, J.; Dahmane, M.; Dupeyre, G.; Lainé, P. P.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Challenging the [Ru(Bpy)₃]²⁺ Photosensitizer with a Triazatriangulenium Robust Organic Dye for Visible Light-Driven Hydrogen Production in Water. *ACS Catal.* **2018**, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04000>. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04000>.
- (35) García-Fresnadillo, D.; Orellana, G. Interaction of Sulfonated Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with Surfactants Probed by Luminescence Spectroscopy. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84* (9), 2708–2730. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20010919\)84:9<2708::AID-HLCA2708>3.0.CO;2-M](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010919)84:9<2708::AID-HLCA2708>3.0.CO;2-M).
- (36) Khnayzer, R. S.; Olaiya, B. S.; El Roz, K. A.; Castellano, F. N. Homogeneous Photocatalytic H₂ Production Using a RuII Bathophenanthroline Metal-to-Ligand Charge-Transfer Photosensitizer. *Chempluschem* **2016**, *81* (10), 1090–1097. <https://doi.org/10.1002/CPLU.201600227>.
- (37) White, T. A.; Higgins, S. L. H.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J. Efficient Photocatalytic Hydrogen Production in a Single-Component System Using Ru,Rh,Ru Supramolecules Containing 4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthroline. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/anie.201105170>.
- (38) White, T. A.; Knoll, J. D.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J. A Series of Supramolecular Complexes for Solar Energy Conversion via Water Reduction to Produce Hydrogen: An Excited State Kinetic Analysis of Ru(II),Rh(III),Ru(II) Photoinitiated Electron Collectors. *Mater.* *2012*, *Vol. 5*, *Pages 27-46* **2011**, *5* (1), 27–46.

- <https://doi.org/10.3390/MA5010027>.
- (39) Manbeck, G. F.; Brewer, K. J. Photoinitiated Electron Collection in Polyazine Chromophores Coupled to Water Reduction Catalysts for Solar H₂ Production. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (9–10), 1660–1675. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.019>.
- (40) White, T. A.; Mallalieu, H. E.; Wang, J.; Brewer, K. J. Mechanistic Insight into the Electronic Influences Imposed by Substituent Variation in Polyazine-Bridged Ruthenium(II)/Rhodium(III) Supramolecules. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20* (27), 8265–8268. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201402564>.
- (41) Manbeck, G. F.; Canterbury, T.; Zhou, R.; King, S.; Nam, G.; Brewer, K. J. Electrocatalytic H₂ Evolution by Supramolecular RuII-RhIII-RuII Complexes: Importance of Ligands as Electron Reservoirs and Speciation upon Reduction. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (16), 8148–8157. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B01536/SUPPL_FILE/IC5B01536_SI_001.PDF.
- (42) Rogers, H. M.; White, T. A.; Stone, B. N.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J. Nonchromophoric Halide Ligand Variation in Polyazine-Bridged Ru(II),Rh(III) Bimetallic Supramolecules Offering New Insight into Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (7), 3545–3551. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B00116/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IC-2015-00116R_0004.GIF.
- (43) Canterbury, T. R.; Arachchige, S. M.; Brewer, K. J.; Moore, R. B. A New Hydrophilic Supramolecular Photocatalyst for the Production of H₂ in Aerobic Aqueous Solutions. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (56), 8663–8666. <https://doi.org/10.1039/C6CC03370A>.
- (44) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. Efficient Photocatalytic Hydrogen Production in Water Using a Cobalt(III) Tetraaza-Macrocyclic Catalyst: Electrochemical Generation of the Low-Valent Co(I) Species and Its Reactivity toward Proton Reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (40), 17544–17552. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/c3cp52641k>.
- (45) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Hargrove, A.-A.; Pécaut, J.; Sliwa, M.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Cobalt(III) Tetraaza-Macrocyclic Complexes as Efficient Catalyst for Photoinduced Hydrogen Production in Water: Theoretical Investigation of the Electronic Structure of the Reduced Species and Mechanistic Insight.

- J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2015**, *152*, 82–94. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.04.010>.
- (46) Sandroni, M.; Gueret, R.; Wegner, K. D.; Reiss, P.; Fortage, J.; Aldakov, D.; Collomb, M.-N. Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots as Efficient and Robust Photosensitizers in Combination with a Molecular Catalyst for Visible Light-Driven H₂ Production in Water. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (7), 1752–1761. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c8ee00120k>.
- (47) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Sliwa, M.; Chauvin, J.; Dautreppe, B.; Pécaut, J.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Cobalt(II) Pentaaza-Macrocyclic Schiff Base Complex as Catalyst for Light-Driven Hydrogen Evolution in Water: Electrochemical Generation and Theoretical Investigation of the One-Electron Reduced Species. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (14), 9043–9056. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00447>.
- (48) Bugnon, P.; Hester, R. E. Spectro-Electrochemical Studies of Some Nitrogen-Donor Bidentate Complexes of Ruthenium(II). *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102* (6), 537–543. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)87461-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)87461-2).
- (49) Kirch, M.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. Hydrogen Generation by Visible-Light Irradiation of Aqueous-Solutions of Metal-Complexes - Approach to the Photo-Chemical Conversion and Storage of Solar-Energy. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62* (4), 1345–1384. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/hlca.19790620449>.
- (50) Leung, C. F.; Chen, Y. Z.; Yu, H. Q.; Yiu, S. M.; Ko, C. C.; Lau, T. C. Electro- and Photocatalytic Hydrogen Generation in Acetonitrile and Aqueous Solutions by a Cobalt Macrocyclic Schiff-Base Complex. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36* (18), 11640–11645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.062>.
- (51) Heath, G. A.; Yellowlees, L. J.; Braterman, P. S. Spectro-Electrochemical Studies on Tris-Bipyridyl Ruthenium Complexes; Ultra-Violet, Visible, and near-Infrared Spectra of the Series [Ru(Bipyridyl)₃]^{2+/1+/0/1}. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, No. 6, 287–289. <https://doi.org/10.1039/c39810000287>.
- (52) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. [RhIII(Dmbpy)₂Cl₂]⁺ as a Highly Efficient Catalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Pure Water: Comparison with Other Rhodium Catalysts. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19* (2), 782–792. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/chem.201202555>.
- (53) Tong, L.; Zong, R.; Thummel, R. P. Visible Light-Driven Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by A Molecular Cobalt Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (13),

- 4881–4884. <https://doi.org/10.1021/ja501257d>.
- (54) Singh, W. M.; Baine, T.; Kudo, S.; Tian, S.; Ma, X. A. N.; Zhou, H.; DeYonker, N. J.; Pham, T. C.; Bollinger, J. C.; Baker, D. L.; Yan, B.; Webster, C. E.; Zhao, X. Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production in Aqueous Solution by a Molecular Cobalt Complex. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 5941–5944.
- (55) Vennampalli, M.; Liang, G.; Katta, L.; Webster, C. E.; Zhao, X. Electronic Effects on a Mononuclear Co Complex with a Pentadentate Ligand for Catalytic H₂ Evolution. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (19), 10094–10100. <https://doi.org/10.1021/ic500840e>.
- (56) Lo, W. K. C.; Castillo, C. E.; Gueret, R.; Fortage, J.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Thomas, F.; McAdam, C. J.; Jameson, G. B.; McMorran, D. A.; Crowley, J. D.; Collomb, M.-N.; Blackman, A. G. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic H₂-Evolving Activity of a Family of [Co(N₄Py)(X)]N⁺ Complexes in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (9), 4564–4581. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00391>.
- (57) Bachmann, C.; Guttentag, M.; Spingler, B.; Alberto, R. 3d Element Complexes of Pentadentate Bipyridine-Pyridine-Based Ligand Scaffolds: Structures and Photocatalytic Activities. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (10), 6055–6061. <https://doi.org/10.1021/ic4004017>.
- (58) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. A Highly Stable Polypyridyl-Based Cobalt Catalyst for Homo- and Heterogeneous Photocatalytic Water Reduction. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (2), 334–337.
- (59) Khnayzer, R. S.; Thoi, V. S.; Nippe, M.; King, A. E.; Jurss, J. W.; El Roz, K. A.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Castellano, F. N. Towards a Comprehensive Understanding of Visible-Light Photogeneration of Hydrogen from Water Using Cobalt(II) Polypyridyl Catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1477–1488. <https://doi.org/10.1039/c3ee43982h>.
- (60) Deponti, E.; Luisa, A.; Natali, M.; Iengo, E.; Scandola, F. Photoinduced Hydrogen Evolution by a Pentapyridine Cobalt Complex: Elucidating Some Mechanistic Aspects. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (43), 16345–16353. <https://doi.org/10.1039/c4dt02269f>.
- (61) Natali, M.; Luisa, A.; Iengo, E.; Scandola, F. Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation from Water by a Cationic Cobalt(II) Porphyrin. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1842–1844. <https://doi.org/10.1039/c3cc48882a>.
- (62) Amouyal, E.; Koffi, P. Photochemical Production of Hydrogen from Water. *J. Photochem.* **1985**, *29* (1–2), 227–242. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(85\)87074-x](https://doi.org/10.1016/0047-2670(85)87074-x).
- (63) Anton, D. R.; Crabtree, R. H. Dibenzo[a,e]Cyclooctatetraene in a Proposed Test for Heterogeneity in Catalysts Formed from Soluble Platinum-Group Metal Complexes.

- Organometallics* **1983**, 2 (7), 855–859. <https://doi.org/10.1021/om50001a013>.
- (64) Galan, B. R.; Reback, M. L.; Jain, A.; Appel, A. M.; Shaw, W. J. Electrocatalytic Oxidation of Formate with Nickel Diphosphine Dipeptide Complexes: Effect of Ligands Modified with Amino Acids. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (30), 5366–5371. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300751>.
- (65) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Kopelent, R.; Probst, B.; Buchwalder, C.; Brandstätter, M.; Hamm, P.; Alberto, R. Photocatalytic H₂ Production with a Rhenium/Cobalt System in Water under Acidic Conditions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 1, 59–64.
- (66) Shan, B.; Baine, T.; Ma, X. A. N.; Zhao, X.; Schmehl, R. H. Mechanistic Details for Cobalt Catalyzed Photochemical Hydrogen Production in Aqueous Solution: Efficiencies of the Photochemical and Non-Photochemical Steps. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (9), 4853–4859. <https://doi.org/10.1021/ic302381w>.
- (67) Creutz, C.; Sutin, N.; Brunschwig, B. S. EXCITED-STATE PHOTOCHEMISTRY IN THE TRIS(2,2'-BIPYRIDINE)RUTHENIUM(II)-SULFITE SYSTEM. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (5), 1297–1298. <https://doi.org/10.1021/ja00499a050>.
- (68) Camara, F.; Gavaggio, T.; Dautreppe, B.; Chauvin, J.; Pécaut, J.; Aldakov, D.; Collomb, M. N.; Fortage, J. Electrochemical Properties of a Rhodium(III) Mono-Terpyridyl Complex and Use as a Catalyst for Light-Driven Hydrogen Evolution in Water. *Molecules* **2022**, 27 (19), 6614. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27196614/S1>.
- (69) Castillo, C. E.; Stoll, T.; Sandroni, M.; Gueret, R.; Fortage, J.; Kayanuma, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. Electrochemical Generation and Spectroscopic Characterization of the Key Rhodium(III) Hydride Intermediates of Rhodium Poly(Bipyridyl) H₂-Evolving Catalysts. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (17), 11225–11239. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01811>.

Chapitre 4

Systèmes photocatalytiques hybrides associant des quantum dots de type $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS-GSH}$ et $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ à des catalyseurs moléculaires de cobalt, de rhodium et de nickel pour la production photo-induite de dihydrogène

I. Introduction

Aujourd'hui, la plupart des photosensibilisateurs moléculaires utilisés dans des systèmes photocatalytiques à trois composants sont des complexes de coordination à base de métaux rares et onéreux tels que le ruthénium et l'iridium, ou des colorants organiques. Cependant, le défaut majeur de ces photosensibilisateurs moléculaires est leur faible stabilité durant la photocatalyse induite par la décoordination de leur ligand et tout particulièrement en milieu aqueux et acide.¹ C'est pourquoi, depuis 2011 avec les travaux pionniers de Li-Zhu Wu,² de nouveaux systèmes photocatalytiques, dits hybrides, ont commencé à émerger, en substituant les photosensibilisateurs moléculaires par des quantum dots (QDs) qui s'avèrent beaucoup plus robustes (*i.e.* stables) en conditions photocatalytiques et notamment dans l'eau. Un QD est un matériau inorganique, de type nanocrystal semi-conducteur, ayant un diamètre inférieur à 100 nm et possédant généralement des ligands capants à sa surface qui facilitent sa solubilisation en milieu aqueux ou organique et permettent de maintenir son intégrité en évitant sa précipitation et son agglomération. Les ligands capants principalement utilisés pour des QDs solubles dans l'eau sont l'acide mercaptopropionique (MPA), l'acide 3-mercaptopropionique (MBPA), l'acide dihydrolipoïque (DHLA), l'acide thioglycolique (TGA), le glutathion (GSH) ou la cystéine (Schéma 1). Tous ces ligands comportent au moins une fonction thiol servant de fonction d'ancrage sur la surface du QD *via* une liaison métal-soufre à ladite surface et un acide carboxylique rendant le QD soluble en milieu aqueux.

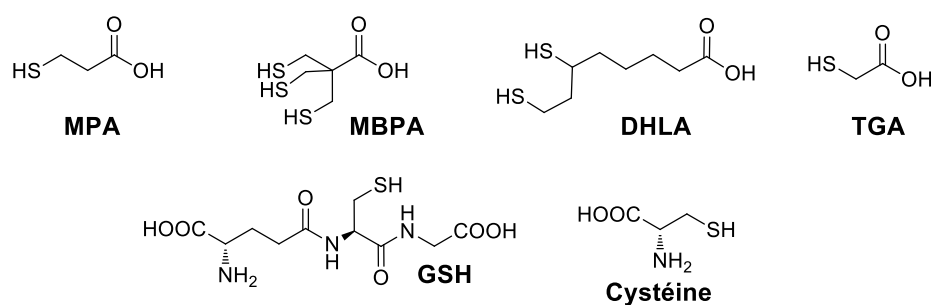


Schéma 1. Ligands capants généralement utilisés pour rendre les quantum dots hydrosolubles.

Au-delà d'une meilleure stabilité par rapport aux complexes de coordination métalliques, les QDs ont des propriétés optiques et électroniques modulables selon leur taille (*via* un effet de confinement quantique) et leur composition chimique. Toutes ces propriétés font des QDs de bons candidats pour réaliser la réduction photocatalytique des protons en H₂.

Néanmoins, bien que les performances photocatalytiques de ces systèmes hybrides soient très prometteuses dans l'eau avec des stabilités accrues en comparaison avec les systèmes dits « tout moléculaires », la plupart d'entre eux utilisent des QDs à base de cadmium (de type CdS, CdSe, CdTe), un élément lourd et toxique, et donc par conséquent non compatible avec une production pérenne de H₂.³

Très récemment, les laboratoires DCM (Fortage, Collomb et coll.) et SyMMES (Aldakov, Reiss et coll.) ont réalisé une avancée significative⁴ en démontrant que des QDs cœur/coquille de type CuInS₂/ZnS sans cadmium (avec des ligands capants glutathion, notés GSH) sont des photosensibilisateurs très efficaces et robustes pour la production photo-induite de H₂ en milieu aqueux, lorsqu'ils sont associés à un catalyseur moléculaire de cobalt comportant une base de Schiff macrocyclique comme ligand (*i.e.* [Co(CR14)Cl₂]Cl, Schéma 2). Les QDs de CuInS₂/ZnS possèdent une forte absorption dans le visible et la durée de vie de leurs excitons (*i.e.* leurs états excités qui sont par nature des états à charges séparées) est relativement longue (une centaine de nanoseconde), ce qui facilite les transferts d'électrons entre le QD, le DS et le catalyseur moléculaire, rendant ainsi ces QDs des PSs idoines pour réaliser des réactions photocatalytiques.

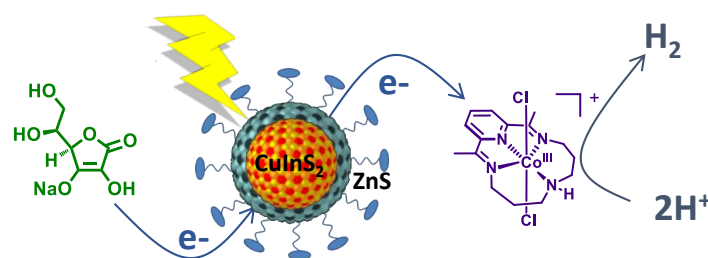


Schéma 2. Système photocatalytique à base de CuInS₂/ZnS-GSH, de [Co(CR14)Cl₂]Cl et d'ascorbate.

En présence de sel d'ascorbate comme donneur d'électron sacrificiel, ce système photocatalytique présente l'une des meilleures performances jamais décrite à ce jour pour un système hybride comportant des QDs sans cadmium, avec plus de 7 720 et 1 110 TONs (turnover numbers ou nombre de cycles catalytiques) réalisés par mole de catalyseur et de QD (*i.e.* TON_{Cat} et TON_{QD}, respectivement). De surcroît, ce système photocatalytique hybride présente une grande stabilité, puisqu'il est capable de produire du dihydrogène pendant plus de 90 h en conditions de photocatalyse (sous irradiation UV-Visible dans de l'eau acide), contre seulement quelques heures avec un photosensibilisateur moléculaire de ruthénium, et enfin, les QDs de CuInS₂/ZnS-GSH peuvent être recyclés plusieurs fois sans perte d'activité.

Fort de ce résultat, j'ai tenté dans le cadre de ma thèse d'accroître les performances photocatalytiques de ce système hybride (pour la production de H₂) en améliorant les propriétés photophysiques du QD de CuInS₂/ZnS-GSH, c'est-à-dire en augmentant son rendement quantique d'émission *via* divers dopages au zinc de son cœur (*i.e.* en générant des QDs de type CuInZn_xS₂/ZnS-GSH).⁵ Un rendement quantique d'émission élevé du QD est très souvent lié à un long temps de vie de son exciton, ce qui favorise les transferts électroniques intermoléculaires entre QD et Cat ou entre QD et DS, et donc des performances photocatalytiques élevées (voir section suivante). Lesdites performances de ces nouveaux systèmes hybrides à base de CuInZn_xS₂/ZnS-GSH ainsi que leurs caractérisations photophysiques (spectres d'émission et temps de vie des excitons) sont discutées dans ce Chapitre 4 à l'aune de ce dopage au zinc. Par ailleurs, dans ce chapitre, la capacité du QD CuInS₂/ZnS-GSH à activer sous irradiation lumineuse diverses familles de catalyseurs de réduction des protons en milieu aqueux a également été explorée. Ainsi, les performances photocatalytiques du QD de CuInS₂/ZnS-GSH en présence de catalyseurs de rhodium à ligand bipyridinique ([Rh(bpy)(Cp*)(H₂O)](SO₄) et [Rh(dmbpy)₂Cl₂]Cl ; bpy : 2,2'-bipyridine ; dmbpy : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine ; Cp* : 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiényle), de cobalt à ligand penta-aza-macrocyclique pyridine-bisimine ([Co(CR15)(H₂O)₂]Cl₂ ; CR15 : 2,13-diméthyl-3,6,9,12,18-penta-aza-bicyclo(12.3.1)octa-deca-1(18),2,12,14,16-penta-ène) et de nickel à ligands phosphine (catalyseur de DuBois hydrosoluble ; [Ni(P^{Ph}₂N^{Ph}CH₂P(O)(OH)₂)₂]Br₂•HBr ou NiP) sont présentées dans ce chapitre (Schéma 3).

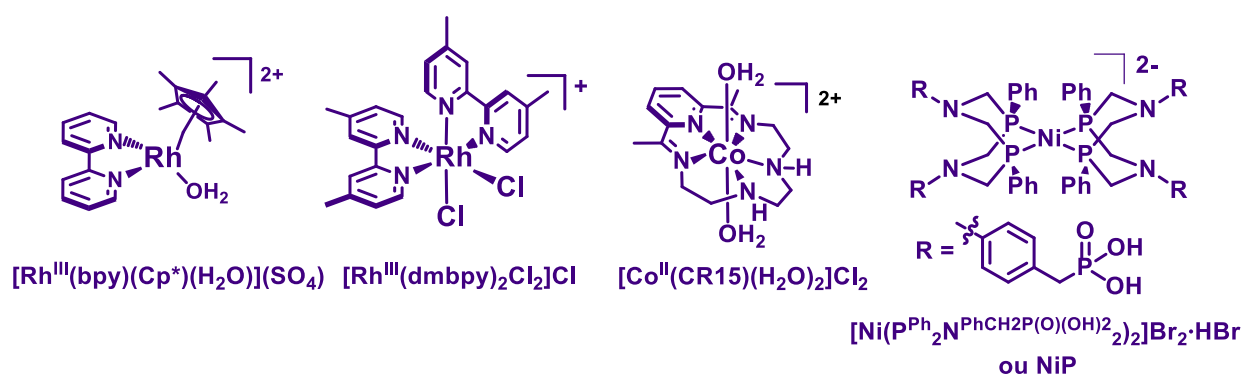


Schéma 3. Catalyseurs moléculaires de rhodium, de cobalt et de nickel associés au QD de CuInS₂/ZnS-GSH en présence d'ascorbate.

II. Développement de systèmes photocatalytiques hybrides utilisant des quantum dots de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH et étude de leurs performances pour la production photo-induite de H_2 avec le catalyseur moléculaire tétra-aza-macrocyclique de cobalt

II.1. Préparation et étude des propriétés photophysiques des quantum dots de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH

Le premier objectif a été d'accroître le rendement quantique d'émission ($\Phi_{\text{ém}}$) du QD de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH, *via* le dopage au zinc du cœur de CuInS_2 , afin d'améliorer les performances photocatalytiques du système hybride $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH/[Co(CR14)Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A. En effet, le rendement quantique d'émission d'un photosensibilisateur, ici un QD, se définit selon l'équation 1 suivante :

$$\Phi_{\text{ém}} = k_r / (k_r + k_{\text{nr}}) \quad (1)$$

où k_r est la constante cinétique du processus radiatif de désactivation de l'exciton du QD et k_{nr} celle du processus non radiatif de désactivation. Sachant que le temps de vie (τ) de l'exciton généré après excitation lumineuse du QD se définit comme l'inverse de la somme de k_r et de k_{nr} (*i.e.* $\tau = 1 / (k_r + k_{\text{nr}})$), le rendement quantique peut alors s'exprimer selon l'équation 2 :

$$\Phi_{\text{ém}} = k_r \times \tau \quad (2)$$

Par conséquent, plus la constante cinétique du processus radiatif (k_r) et le temps de vie (τ) de l'exciton sont grands et plus le rendement quantique d'émission ($\Phi_{\text{ém}}$) est élevé. Etant donné qu'un temps de vie long de l'exciton favorise les transferts d'électrons intermoléculaires photo-induits entre QD et Cat ou entre QD et DS, autrement dit qu'il favorise la réduction photocatalytique des protons en H_2 , un rendement quantique d'émission élevé du QD devrait donc aller dans le sens d'une photocatalyse efficace. Le groupe de Chen⁵ a montré que des QDs hydrosolubles de CuInS_2 dopés au zinc et recouverts d'une coquille de ZnS (*i.e.* des QDs de $\text{CuIn}_7\text{ZnS}_2/\text{ZnS}$ -GSH) présentent un rendement quantique d'émission bien plus élevé (24,1 %) que celui de « simples » QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH non dopés au zinc (2 %).⁴ En fait, il existe de nombreux exemples de QDs de type $\text{CuIn}_x\text{Zn}_y\text{S}_z$ ayant des rendements quantiques d'émission élevés en milieu organique,⁶⁻⁸ mais leur hydrophobicité les rend inutilisables pour des applications en biologie qui requièrent un milieu aqueux. *A contrario*, peu d'exemples de QDs de $\text{CuIn}_x\text{Zn}_y\text{S}_z$ solubles dans l'eau et présentant de hauts rendements quantiques d'émission ont été rapportés et leur obtention par échange de ligand à partir de QDs solubles

en milieu organique ou par synthèse directe en solution aqueuse demeure encore aujourd'hui un véritable défi.

Inspirés par les travaux de Chen, nous avons décidé que je reprenne la même stratégie pour accroître le rendement quantique des QDs. Différents dopages au zinc ont ainsi été réalisés sur du CuInS₂/ZnS-GSH, allant de 0,5 à 10 (en équivalent atomique par rapport au cuivre). A noter par souci d'acribologie qu'au vu des quantités élevées de zinc insérées dans le cœur des QDs, le terme d'alliage de cuivre/indium/zinc aurait pu, voire dû, être employé à la place de celui de dopage au zinc, le terme « dopage » étant plus congruent pour l'ajout de petites quantités d'atomes. Adaptés de la préparation des QDs de CuInZn_xS₂/ZnS-GSH rapportée par Chen,⁵ mes différents QDs ont été synthétisés en milieu aqueux à partir des précurseurs CuCl₂, InCl₃, Zn(OAc)₂·2H₂O, Na₂S·9H₂O, GSH (glutathion), de la thiourée et du liquide ionique [Bmim]BF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate), avec un chauffage au micro-ondes à 95°C, puis purifiés par centrifugation après ajout d'isopropanol. Les propriétés photophysiques de ces QDs, telles que leur spectre d'émission, la durée de vie de leurs excitons et leur rendement quantique d'émission, ont été mesurées et listées dans le Tableau 1 ci-dessous. Il aurait aussi été intéressant de sonder la composition chimique de ces QDs par des mesures EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ou de connaître la quantité de ligands capants par thermogravimétrie, toutefois, les données photophysiques des QDs se sont avérées suffisantes pour caractériser le dopage au zinc.

L'analyse des données photophysiques révèle une forte corrélation entre le dopage en zinc du cœur des QDs de CuInZn_xS₂/ZnS-GSH et la position de leur bande d'émission, ainsi qu'avec leur rendement quantique d'émission et le temps de vie de leurs excitons. En premier lieu, le maximum de la bande d'émission des QDs subit un déplacement ipsochrome (*i.e.* vers les plus basses longueurs d'onde) de 638 à 571 nm lorsque le ratio de zinc dans le cœur du QD par rapport au cuivre passe de 0 à 10 (Figure 1 et Tableau 1). Ce déplacement ipsochrome peut s'expliquer par le fait que plus la proportion de zinc croît et plus la bande interdite (ou band gap) du cœur du QD de CuInZn_xS₂ se rapproche de celle du ZnS qui est plus large (3,6 eV) que celle du CuInS₂ (1,5 - 2,8 eV).⁹ Une autre explication possible est que le dopage au zinc induit un échange de cation à la surface du cœur du QD CuInS₂ (Cu⁺ par Zn²⁺), aboutissant *de facto* à un gradient d'alliage de type CuInZn_xS₂ avec une plus forte concentration en Zn²⁺ à la surface du QD. Ainsi, la taille du cœur CuInS₂ est plus petite et la bande interdite s'en retrouve plus grande *via* l'effet du confinement quantique,¹⁰ induisant de ce fait un déplacement ipsochrome de la bande d'émission du QD.

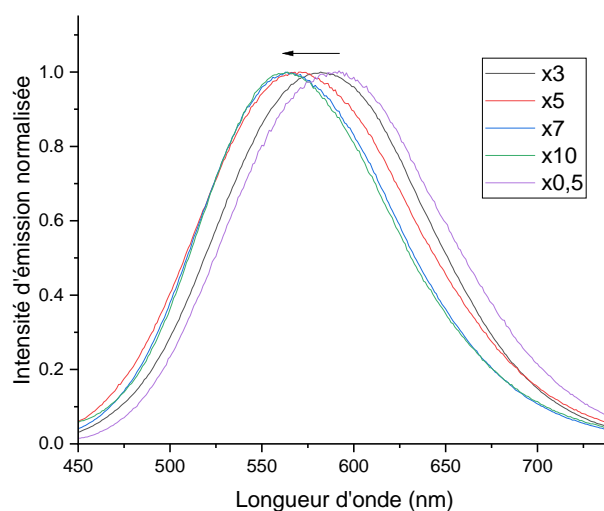


Figure 1. Superposition de spectres normalisés d'émission ($\lambda_{exc} = 450$ nm) des différents QDs de $CuInZn_xS_2/ZnS$ -GSH dans l'eau synthésés avec leurs dopages en zinc respectifs par rapport à la quantité de cuivre (trajet optique = 0,1 cm).

Tableau 1. Propriétés photophysiques et photocatalytiques des QDs de $CuInZn_xS_2/ZnS$ -GSH

Zn : Cu ^a	$\lambda_{ém}$ (nm) ^b	Rdt Quant. (%) ^c	Temps de vie (proportion) ^d	Temps de vie moyen	TON _{Cat} ^e
0 ^f	638	2,00	371 ns (56 %)	328 ns	5 910 (97 h)
			100 ns (38 %)		
			13 ns (6 %)		
0,5	591	3,93	381 ns (46 %) 78 ns (54 %)	322 ns	711 (77 h)
3	591	3,55	344 ns (45 %) 70 ns (55 %)	289 ns	1 948 (47 h)
7	588	0,86	295 ns (26 %) 39 ns (74 %)	225 ns	2 435 (47,5 h)
10	571	0,86	317 ns (27 %) 39,9 ns (73 %)	247 ns	617 (49,5 h)

^a Ratio atomique du zinc par rapport au cuivre, noté x, dans le QD de $CuInZn_xS_2/ZnS$ -GSH ;

^b Spectres d'émission enregistrés avec une excitation à 450 nm ; ^c Rdt Quant. : rendement quantique d'émission enregistré à la longueur d'onde d'émission du QD avec une excitation à 450 nm ; ^d Temps de vie des excitons des QDs de $CuInZn_xS_2/ZnS$ -GSH obtenus à partir de l'extrapolation du déclin de

leur émission avec des fonctions bi- et tri-exponentielles ($I_{ém}(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$, où $n = 2$ ou 3), la contribution (A_i) des temps de vie impliqués dans le déclin de luminescence étant notée en pourcentage et entre parenthèses ; ^e Activités photocatalytiques en termes de TON_{Cat} (turnover number *versus* catalyseur) obtenues en milieu aqueux ($V_{solution} = 5$ mL) à pH 5,0 sous irradiation lumineuse (400 - 700 nm) en présence de DS HA/H₂A (0,1 M), de QDs de $CuInZn_xS_2/ZnS$ -GSH (110 μ M) et du catalyseur $[Co(CR14)Cl_2]Cl$ (10 μ M), le nombre d'heures d'irradiation étant noté entre parenthèses ; ^f Données photophysiques et photocatalytiques obtenues avec le QD non dopé au zinc, $CuInS_2/ZnS$ -GSH, rapportées dans la référence ⁴.

Par ailleurs, le rendement quantique d'émission et le temps de vie moyen de l'exciton du $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH sans dopage au zinc ont été déterminés par Sandroni *et al.*⁴ respectivement à 2 % et 328 ns. En comparaison, un QD dopé avec un ratio de zinc de 0,5 en son cœur (*i.e.* $\text{CuInZn}_{0,5}\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH) présente dans notre étude le double de la valeur du rendement quantique d'émission (3,93 %) par rapport à celui d'un QD non dopé de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH et un temps de vie de l'exciton relativement identique de 322 ns (Tableau 1). J'ai donc réussi à améliorer les propriétés photophysiques des QDs de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH *via* le dopage au zinc, sans toutefois obtenir les mêmes performances que celles des QDs de Chen⁵ (*i.e.* un rendement quantique d'émission très élevé de 24,1 % associé à un temps de vie de l'exciton de 343 ns (contribution de 79 %)). Ces propriétés photophysiques ont été obtenues par le groupe de Chen avec des QDs comportant une proportion Cu : In : Zn de 1 : 7 : 1 ($\text{CuIn}_7\text{ZnS}_2/\text{ZnS}$ -GSH). Compte tenu des résultats de Chen *et al.*, il est fort probable que les QDs obtenus dans le cadre de notre étude présentent des proportions Cu : In : Zn différentes de celles des QDs de Chen. Comme cela a été évoqué plus haut, il devrait être intéressant de réaliser dans un futur proche des études par EDX ou ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) de mes QDs afin de déterminer leurs compositions chimiques (Cu/In/Zn/S) et de comprendre la corrélation entre leurs propriétés photophysiques et leurs compositions.

Cette dépendance des propriétés photophysiques du QD au dopage en zinc est complexe et peut être induite par divers phénomènes. Pour tenter de comprendre cette dépendance, il est important de comprendre d'où provient l'émission du QD de CuInS_2 (sans dopage en zinc en son cœur), et le mécanisme exact expliquant la désactivation radiative de son exciton fait encore aujourd'hui débat. Cependant, un mécanisme dit « free-to-bound »^{9,11,12} semble faire un tant soit peu consensus (Figure 2). Ce dernier implique des transitions électroniques pour lesquelles des électrons localisés dans la bande de conduction, après avoir été promus par excitation lumineuse depuis la bande de valence, retombent dans des états de plus basse énergie déficients en électrons (« hole » ou h^+ dans la Figure 2) et localisés soit au sein du cœur du QD dans des lacunes de cuivre ou dans les ions Cu^+ du réseau cristallin, soit dans des états « piège » en surface du QD (« surface (trap) state » dans la Figure 2).

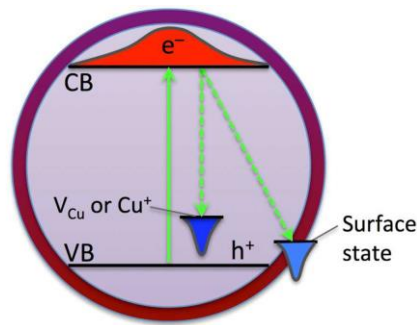


Figure 2. Mécanisme « free-to-bound » pour la photoluminescence du QD de CuInS_2 , où e^- est un électron, h^+ est un trou (« hole » ou une déficience en électron), Cu^+ est l'ion cuivre(I) dans le réseau cristallin du QD, V_{Cu} est une lacune de cuivre, VB est la bande de valence et CB est la bande de conduction du QD. (Reproduit à partir de la référence ⁹, avec la permission de l'American Chemical Society, Copyright 2017)

Il est d'ailleurs notoire que les excitons des QDs de type CuInS_2 présentent des déclin de luminescence avec au moins deux constantes de temps de l'ordre de la dizaine et de la centaine de nanosecondes, et que la constante de temps courte est subordonnée à la recombinaison des charges entre les électrons de la bande de conduction et les trous localisés dans les états « piège » de surface.⁹

Au regard de ce mécanisme « free-to-bound » et en considérant que le dopage au zinc de mes QDs cœur/coquille de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH devrait permettre de générer un gradient d'alliage de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2$ dans le cœur du QD (*vide supra*), nous pouvons alors émettre l'hypothèse que le dopage en zinc devrait diminuer, voire supprimer, les états « piège » de surface, abrogeant *de facto* la constante de temps courte du déclin de luminescence. Par conséquent, le dopage en zinc devrait induire des temps de vie longs de l'exciton tout en favorisant les processus radiatifs par rapport aux processus non radiatifs, ce qui devrait aboutir à de hautes valeurs de rendement quantique. Ceci pourrait expliquer que, dans le cas de mes QDs de $\text{CuInZn}_{0,5}\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH comportant en leur cœur un ratio de zinc de 0,5, le rendement quantique d'émission ait été multiplié par deux.

Il est également intéressant de noter que plus le dopage en zinc est grand avec une valeur de x allant de 0,5 à 10, plus le rendement quantique et le temps de vie de l'exciton diminuent, allant respectivement de 3,93 à 0,86 % et de 322 à 247 ns (Tableau 1). Cette évolution des propriétés photophysiques des QDs de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2$ en fonction du dopage en zinc a également été rapportée par le groupe de Chen.⁵ Une possible explication de ce phénomène peut provenir du fait que lorsque la proportion de zinc augmente de façon drastique dans le cœur du QD, ce cation bivalent se substitue aux atomes de cuivre, et la proportion de ces derniers décroît alors grandement. Si la proportion de cuivre(I) diminue fortement dans le réseau cristallin du QD, le

nombre de trous localisés sur ces ions Cu^{I} décroît également au profit des états « piège » de surface, et ainsi les constantes de temps courtes du déclin de luminescence vont prédominer sur les constantes de temps longues (*vide supra*), abaissant par la même le rendement quantique d'émission du QD. En résumé, une petite quantité de Zn est bénéfique pour passiver la surface des QDs et ainsi augmenter le rendement quantique d'émission. Cependant, quand cette quantité devient trop grande, les atomes de Zn commencent à influencer considérablement la structure et la photophysique des QDs de CuInS_2 , perturbant *de facto* leur luminescence. Ceci explique que l'augmentation de la concentration en Zn résulte en un maximum de performances photophysiques et photocatalytiques (*vide supra*).

II.2. Etude des performances photocatalytiques de systèmes hybrides associant les QDs de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH, le catalyseur moléculaire de cobalt $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et l'ascorbate

Afin d'estimer l'influence du dopage au zinc au sein des QDs de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH sur l'activité photocatalytique de production de H_2 de systèmes hybrides employant ces QDs, des expériences de photocatalyse en milieu aqueux à pH 5,0 ont été menées avec ces nouveaux QDs, en présence du catalyseur de cobalt $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ à $10\ \mu\text{M}$ et du couple $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à $0,5\ \text{M}$, HA^- et H_2A étant respectivement le donneur d'électron sacrificiel et la source de proton (Schéma 2, Figure 3).

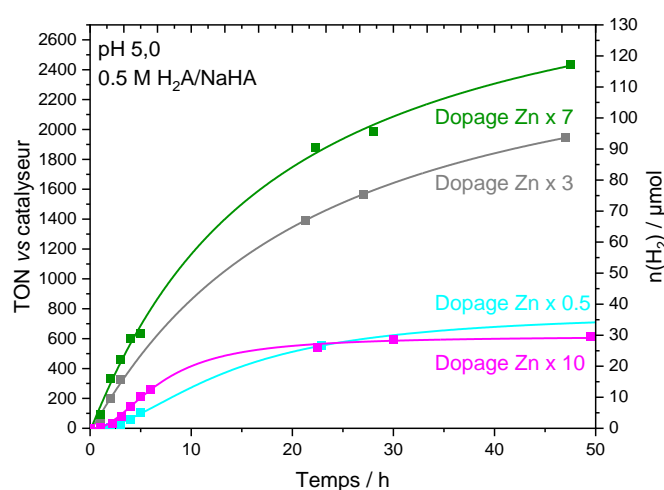


Figure 3. Production photocatalytique de dihydrogène (TON_{Cat} , n_{H_2}) en fonction du temps à partir d'une solution aqueuse dégazée sous argon (5 mL) comportant le DS NaHA (0,0714 M) et H_2A (0,0286 M) à pH 5,0 sous irradiation de lumière visible (400 - 700 nm) en présence du QD de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH ($110\ \mu\text{M}$, avec différents dopages au zinc dans le cœur du QD) et du catalyseur de cobalt $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ à $10\ \mu\text{M}$.

Tous les QDs associés au catalyseur de cobalt ont montré une activité photocatalytique significative et il a été observé que la valeur de TON_{Cat} croissait de 711 à 2 435 lorsque le dopage au zinc des QDs passait de 0,5 à 7, puis elle chutait drastiquement à 617 avec un dopage de 10 (Figure 3). Dans cette étude, le maximum d'activité photocatalytique n'est pas obtenu avec le QD présentant le plus haut rendement quantique d'émission (3,93 %) et la plus longue durée de vie (322 ns) de son exciton (*i.e.* avec un dopage au zinc de 0,5), mais avec le QD dopé au zinc $\times 7$ présentant le plus faible rendement quantique (0,86 %) de la série étudiée et le temps de vie le plus court (225 ns) (Tableau 1). Cela signifie qu'un QD avec un plus haut rendement quantique d'émission n'est pas forcément adapté pour des applications en photocatalyse, alors que ce QD posséderait des propriétés photophysiques adéquates pour d'autres applications, par exemple en bio-imagerie ou pour des diodes électroluminescentes (LED) qui nécessitent des QDs très émissifs avec de longs temps de vie à l'état excité.

Une revue de Macdonald¹⁰ avait déjà relevé cette contradiction liée à l'utilisation de QDs à haut rendement quantique d'émission pour la photocatalyse. En fait, un rendement quantique d'émission élevé requiert un QD comportant des défauts dans sa structure cristalline, ce qui a tendance à perturber la propagation des porteurs de charge. Or, en photocatalyse, il est souhaitable d'avoir des QDs sans défauts et de haute cristallinité qui facilitent la séparation et le transport des charges dans les nanocristaux semi-conducteurs, afin de transférer des électrons du QD vers le catalyseur et des trous du QD vers le donneur d'électron sacrificiel. Par ailleurs, le dopage en Zn du cœur du QD de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ peut induire un décalage des niveaux d'énergie, notamment celui de sa bande de conduction. Or, l'alignement des niveaux d'énergie de la BC du QD et de la LUMO du catalyseur est déterminant pour l'obtention d'un transfert d'électron efficace vers le catalyseur. De ce fait, bien que les QDs avec un ratio Cu : Zn de 0,5 aient un rendement quantique d'émission plus élevé, l'alignement des niveaux d'énergie entre le QD et le Cat n'est peut-être pas optimal.

Notons d'ailleurs que les performances photocatalytiques de ces nouveaux systèmes hybrides à base de QDs dopés au zinc (*i.e.* $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH) associés au $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ et au couple $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ sont inférieures (entre 617 et 2 435 TON_{Cat} après 47 à 77 h d'irradiation) à celles obtenues précédemment par notre équipe avec des QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH non dopés (5 300 et 5 910 TON_{Cat} après 50 et 97 h) dans les mêmes conditions photocatalytiques (10 μM de Cat et 0,5 M de DS dans une solution aqueuse à pH 5,0) (Tableau 1). *En d'autres termes, je n'ai pas réussi à améliorer les performances de ce système photocatalytique hybride en dopant le QD par du zinc, ce qui semble confirmer l'idée qu'un*

QD avec un plus haut rendement quantique ne soit pas forcément adapté pour obtenir de hautes performances photocatalytiques.

III. Production photo-induite de H₂ par des systèmes hydrides associant des quantum dots de CuInS₂/ZnS-GSH à des catalyseurs de cobalt, de rhodium et de nickel

Face aux écueils rencontrés pour améliorer les performances photocatalytiques de nos systèmes hybrides *via* le dopage au zinc des QDs, nous avons décidé non pas de modifier les propriétés photophysiques des QDs mais d'explorer de nouvelles combinaisons {QD/Cat moléculaire}, afin d'évaluer la capacité des QDs de CuInS₂/ZnS-GSH à activer par réduction d'autres familles de catalyseurs moléculaires pour la production de dihydrogène dans l'eau. Bien que le CuInS₂/ZnS-GSH soit l'un des rares QDs sans cadmium de la littérature capable de produire efficacement du H₂ dans l'eau en présence d'un catalyseur moléculaire, l'association de ce QD avec d'autres familles de catalyseurs n'a jusqu'à présent que très peu été étudiée.^{4,13-15} Il est par ailleurs intéressant de comparer l'activité photocatalytique de ces catalyseurs moléculaires à celle du catalyseur de référence, le [Co(CR14)Cl₂]Cl, qui avait montré de hautes activités photocatalytiques lorsqu'il avait été combiné aux QDs de CuInS₂/ZnS-GSH.⁴

J'ai ainsi synthétisé un nouveau lot de CuInS₂/ZnS-GSH, dont les propriétés photocatalytiques en milieu aqueux ont été étudiées en présence d'ascorbate comme DS et de différentes familles de catalyseurs moléculaires, en plus de celle du [Co(CR14)Cl₂]Cl, connues pour être actives pour la production de H₂, telles que les complexes de rhodium^{16,17} [Rh(dmbpy)₂Cl₂]Cl et [Rh(Cp*)(bpy)(H₂O)](SO₄), le complexe de cobalt^{4,18} [Co(CR15)(H₂O)₂]Cl₂ et le complexe de nickel de DuBois hydrosoluble¹⁹⁻²² [Ni(P^{Ph}₂N^{PhCH₂P(O)(OH)₂})₂]Br₂•HBr (aussi dénoté NiP) (Schéma 4). Les performances photocatalytiques de ces différents systèmes hybrides ont ensuite été rationalisées au regard des potentiels redox des espèces DS, QD et Cat, et donc au regard de la thermodynamique des transferts d'électrons se produisant entre ces trois sous-unités.}

III.1. Préparation et caractérisation des quantum dots de CuInS₂/ZnS-GSH

La synthèse des QDs de CuInS₂/ZnS-GSH, précédemment rapportée par notre équipe⁴ (travaux postdoctoraux du Dr. Martina Sandroni, elle-même inspirée des travaux de Zhu et

coll²³), a été reproduite quasi à l'identique. Les QDs ont été synthétisés en chauffant au micro-ondes à 100°C un mélange aqueux du précurseur de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de chlorure d'indium(III) et du ligand capant GSH. Ensuite, le précurseur de zinc $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté au mélange en même temps que du $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, puis chauffé une nouvelle fois au micro-ondes afin de former la coquille de ZnS. Lors de la synthèse des QDs, des solutions mère concentrées des produits de départ ont été utilisées afin de réduire les imprécisions liées aux pesées et également de préparer plusieurs lots de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH aux compositions chimiques et aux propriétés photophysiques quasi identiques, permettant alors de réaliser un nombre plus conséquent d'expériences de photocatalyse pour la production de H_2 avec des solutions de QDs quasi similaires.

Afin de vérifier que le nouveau lot de QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH présente des propriétés photophysiques identiques à ceux précédemment rapportés, leurs spectres d'absorption et d'émission ont été réalisés dans l'eau (Figure 4). Ces QDs présentent une large absorbance entre 350 et 750 nm sans observer de bande spécifique (*e.g.* de bande excitonique), comme cela avait également été observé pour les échantillons du Dr. Sandroni.

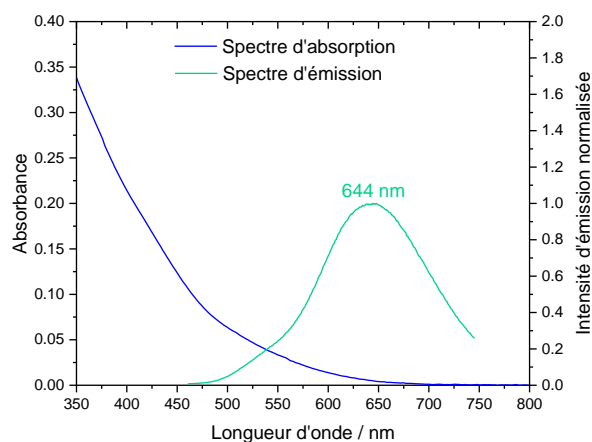


Figure 4. Spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$) des QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH enregistrés dans l'eau (trajet optique = 0,1 cm pour le spectre d'absorption et 1,0 cm pour le spectre d'émission).

Cette large absorption dans l'UV-Visible peut être attribuée aux diverses transitions électroniques impliquant les nombreux niveaux d'énergie présents dans la bande interdite du QD (band gap),⁹ attribuées aux lacunes de cuivre ou aux ions cuivre(I). Bien que moins probable, elle pourrait aussi provenir d'une distribution irrégulière de composition chimique entre les QDs d'un même lot (*i.e.* d'une même solution).^{7,24} Le spectre d'émission montre une bande relativement large avec une largeur à mi-hauteur de *ca.* 130 nm et un maximum à

644 nm (Figure 4). La bande d'émission de ce nouveau lot de QDs semble très proche de celle des QDs précédemment rapportés (644 vs 638 nm).⁴

Le rendement quantique de ce nouveau lot de QDs, estimé à 2,31 % *via* un fluorimètre utilisant une sphère d'intégration, s'est avéré très similaire à celui estimé pour les QDs précédemment rapportés (2 %).⁴ Par contre, le temps de vie des excitons du nouveau lot, estimé à partir du déclin de luminescence, est deux fois plus court avec une valeur moyenne τ_{moy} de 160 ns (Figure 5), contre 328 ns pour les QDs du Dr. Sandroni.⁴ Plus précisément, le déclin de luminescence des nouveaux QDs de CuInS₂/ZnS-GSH a été corrélé à une fonction tri-exponentielle (*i.e.* $I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}$) avec trois constantes de temps différentes ($\tau_1 = 218$ ns, $\tau_2 = 50$ ns, $\tau_3 = 8$ ns) pondérées par leurs contributions respectives ($A_1 = 19,5$ %, $A_2 = 34,7$ %, $A_3 = 45,8$ %). A noter que le temps de vie moyen de l'exciton est calculé à partir de la formule $\tau_{\text{moy}} = (\tau_1^2 A_1 + \tau_2^2 A_2 + \tau_3^2 A_3) / (\tau_1 A_1 + \tau_2 A_2 + \tau_3 A_3)$. En d'autres termes, les temps longs ne comptent que pour 19,5 et 34,7 % du déclin alors que le temps court compte pour 45,8 %. Pour les QDs précédemment rapportés par l'équipe, les contributions des constantes de temps longues étaient de 56,0 et 37,6 % (respectivement pour $\tau_1 = 371$ ns et $\tau_2 = 100$ ns), contre seulement 6,36 % pour le temps court ($\tau_3 = 13$ ns).⁴ Ce temps de vie plus court pour les nouveaux QDs pourrait s'expliquer par une composition chimique sensiblement différente, notamment à la surface du QD qui permettrait d'augmenter le nombre d'états « piège » surfaciques (*vide supra*, Figure 2), et donc d'accroître la contribution des temps courts dans le déclin de luminescence.

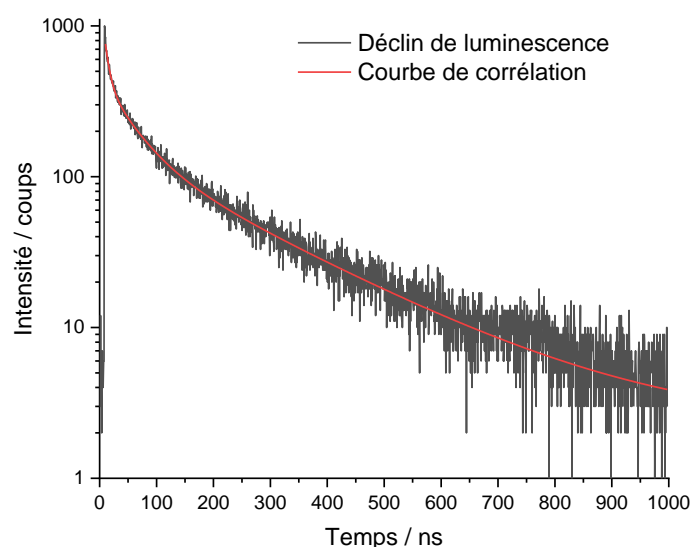


Figure 5. Déclin de luminescence du nouveau lot de QDs de CuInS₂/ZnS-GSH mesuré dans l'eau après une excitation à 409 nm et enregistré à 642 nm (trajet optique = 1 cm).

Dans le but de déterminer la composition chimique des nouveaux lots de QDs de CuInS₂/ZnS-GSH, des mesures EDX ont été réalisées (Tableau 2).

Tableau 2. Composition chimique obtenue par EDX des QDs de CuInS₂/ZnS-GSH précédemment synthétisés dans le cadre de ce travail de thèse.

Eléments	Cu	In	Zn	S	Réf
Lot 1 de QDs	0,30	1	1,95	3,70	
Lot 2 de QDs	0,33	1	2,12	3,76	
Lot 3 de QDs	0,26	1	2,09	3,80	Ce travail
Moyenne et écart type	0,30 ± 0,03	1	2,05 ± 0,09	3,75 ± 0,05	
QDs précédente étude	0,30	1	1,90	3,40	⁴

Elles ont révélé une composition relativement proche de celle des QDs du Dr. Sandroni (*i.e.* Cu_{0,30}In₁Zn_{1,90}S_{3,40}) pour trois nouveaux lots de CuInS₂/ZnS-GSH (*i.e.* Cu_{0,30±0,03}In₁Zn_{2,05±0,09}S_{3,75±0,05}), avec une proportion de soufre relativement supérieure de 3,75 *versus* 3,40. La supériorité de cette dernière dans les nouveaux QDs pourrait résulter de la composition chimique de leur cœur et/ou de leur surface ou de la quantité des ligands de GSH, ce qui pourrait être à l'origine de leurs temps de vie plus courts à l'état excité.

Afin d'utiliser ces nouveaux QDs de CuInS₂/ZnS-GSH dans des systèmes photocatalytiques à trois composants pour la production de H₂, il est important d'évaluer leurs pouvoirs oxydant et réducteur, autrement dit d'évaluer leurs potentiels de réduction et d'oxydation. Le niveau d'énergie de la bande de valence de ce nouveau lot de QDs a été mesuré par spectroscopie photoélectronique à l'air (PESA ou Photo Electron Spectroscopy in Air) sur un film de CuInS₂/ZnS-GSH disposé sur une plaque d'ITO (Indium Tin Oxyde) (Figure 6). Cette mesure a révélé un travail de sortie de -5,3 eV, correspondant au niveau d'énergie par rapport au vide de la bande de valence (E_{BV}) du CuInS₂/ZnS-GSH. Convertie en volt, la valeur du potentiel d'oxydation (E_{ox}) du CuInS₂/ZnS-GSH peut être estimée à +0,51 V *vs* ECS (électrode de référence au calomel saturé).

Le niveau d'énergie de la bande de conduction (E_{BC}) du QD de CuInS₂/ZnS-GSH peut alors être déterminé à partir de celui de sa bande de valence E_{BV} et de l'énergie de sa bande interdite (E_g) *via* la formule E_{BC} = E_g + E_{BV}. La valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g) a été estimée à 1,92 eV (*i.e.* E_g(eV) = 1 240 / 644 nm) à partir de la longueur d'onde d'émission des QDs en solution (644 nm, Figure 4). L'énergie de la bande interdite évaluée *via* la bande d'émission des QDs est malgré tout un tant soit peu sous-estimée, car l'émission de ces derniers

est liée à des transitions impliquant des électrons de la bande de conduction relaxant vers des niveaux de plus basse énergie se trouvant dans la bande interdite (*vide supra*, Figure 2). En d'autres termes, le niveau d'énergie de l'émission des QDs de CuInS₂ demeurera toujours inférieure à la valeur de E_g, l'énergie de sa bande interdite.

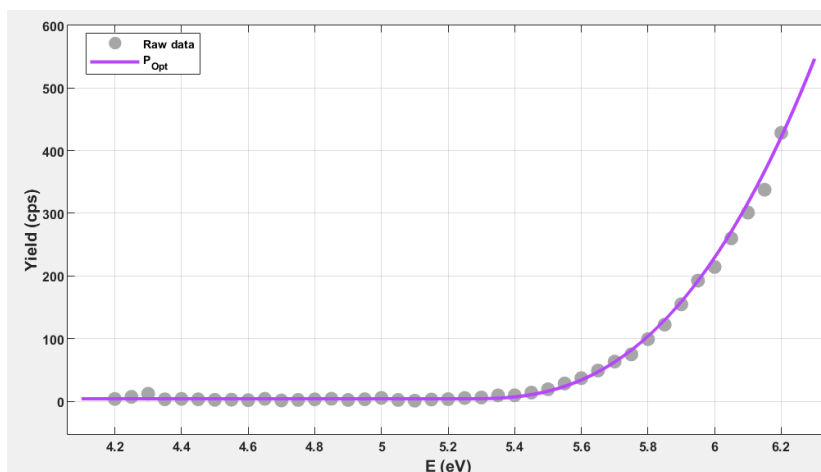


Figure 6. Spectre PESA des nouveaux CuInS₂/ZnS-GSH, révélant un travail de sortie de -5,3 eV.

Le niveau d'énergie de la bande conduction (E_{BC}) du QD peut alors être estimé à -3,38 eV (E_{BC} = E_g + E_{BV} = 1,92 eV - 5,3 eV), ce qui correspond à un potentiel de réduction de -1,41 V *vs* ECS. Au regard de la littérature, la bande de conduction et la bande de valence des QDs de CuInS₂ se situent respectivement entre -3,60 et -4,50 eV (*i.e.* -1,19 < E_{réd} < -0,29 V *vs* ECS) et entre -5,55 et -5,90 eV (*i.e.* 0,76 < E_{ox} < 1,11 V *vs* ECS).⁹ Le nouveau lot de QDs de CuInS₂/ZnS-GSH semble donc avoir un potentiel de réduction (-1,41 V *vs* ECS) et un potentiel d'oxydation (0,51 V *vs* ECS) se situant nettement en-dessous des limites généralement observées dans la littérature pour des QDs de CuInS₂. Ces deux valeurs de potentiels redox devraient cependant permettre aux QDs d'une part de réduire efficacement des catalyseurs moléculaires et d'autre part d'oxyder l'ascorbate, favorisant *de facto* la photocatalyse pour la production de H₂ (voir la Section III.3).

*Toutes ces caractérisations semblent indiquer que les QDs de CuInS₂/ZnS-GSH nouvellement synthétisés sont très similaires à ceux précédemment préparés par le groupe SyMMES, en termes de composition et de propriétés photophysiques. Toutefois, les temps de vie de leurs excitons est deux fois plus court, ce qui pourrait potentiellement affecter leurs performances photocatalytiques pour la production de H₂ en présence de catalyseurs moléculaires. A noter que l'équipe EMPRE a déjà montré par le passé qu'un photosensibilisateur organique (*i.e.* le tri-aza-triangulénium, TATA(Cl), voir Chapitre 1) avec*

un temps de vie à l'état excité de seulement 14 ns est capable de réduire le catalyseur de cobalt $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, et ainsi montrer des performances photocatalytiques remarquables dans l'eau acide (*e.g.* 4 076 TON_{Cat} après 23,5 h d'irradiation d'une solution aqueuse à pH 4,5 avec un tampon acétate (1 M) et contenant 500 μM de TATA(Cl), 10 μM de $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$). Par conséquent, un temps de vie d'exciton de 160 ns devrait normalement suffire pour activer des catalyseurs moléculaires pour la production de H_2 . *Les potentiels redox de mes échantillons de QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ laissent également à penser que ces derniers seront capables de réduire diverses familles de catalyseurs de production de H_2 et d'oxyder le donneur d'électron sacrificiel, i.e. l'ascorbate (vide infra).* La partie suivante est dédiée à l'étude des performances photocatalytiques de systèmes hybrides associant ces nouveaux QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ à l'ascorbate et à diverses familles de catalyseurs moléculaires.

III.2. Etude photocatalytique de systèmes hybrides associant des quantum dots de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ à des catalyseurs moléculaires de rhodium, de nickel et de cobalt

Les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ nouvellement synthétisés ont ainsi été testés en photocatalyse pour la production de H_2 dans l'eau (pH 5,0) sous irradiation lumineuse (400 – 700 nm) en présence du couple ascorbate/acide ascorbique ($\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$, à 0,5 M) et de divers catalyseurs moléculaires (10 μM) : les catalyseurs de cobalt tétra- et penta-aza-macrocycliques $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, les catalyseurs de rhodium bipyridiniques $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et $[\text{Rh}(\text{bpy})(\text{Cp}^*)(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$, et le catalyseur de nickel de DuBois hydrosoluble à ligands phosphine $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{PhCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{HBr}$, aussi dénoté NiP (Schémas 2 et 3). Les performances photocatalytiques de ces systèmes hybrides sont montrées dans la Figure 7 et résumées dans le Tableau 3.

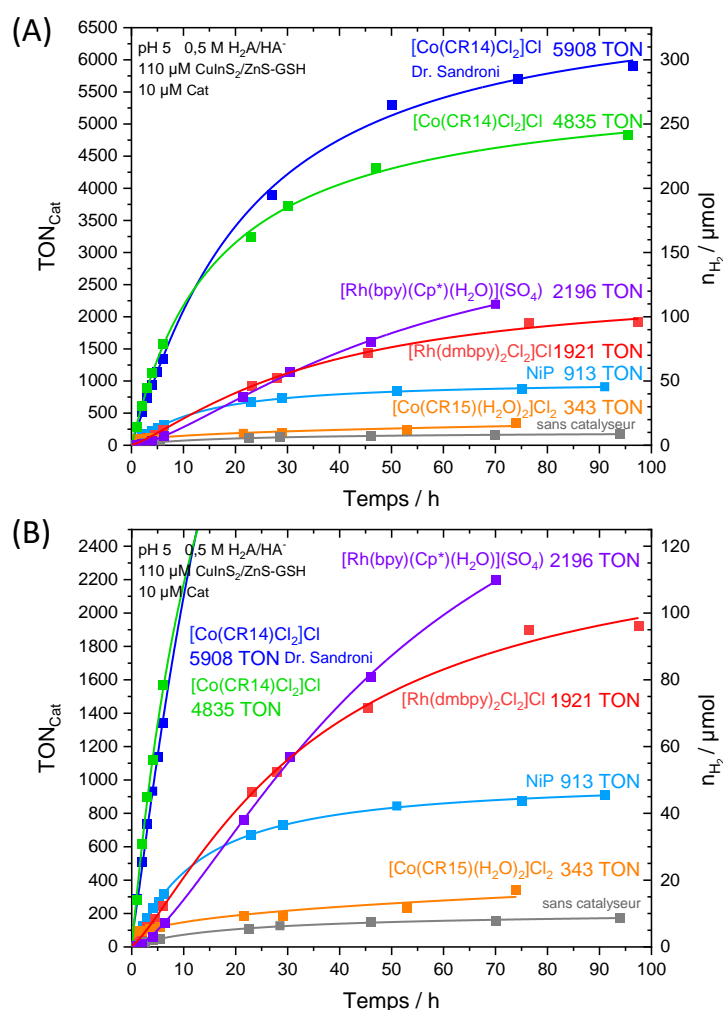


Figure 7. Production photocatalytique de dihydrogène (TON_{Cat}, N_{H₂}) en fonction du temps (A et B) d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) à 25°C et à pH 5,0, contenant le photosensibilisateur CuInS₂/ZnS-GSH (110 μM), le tampon NaHA/H₂A (0,5 M) et 10 μM d'un des catalyseurs suivants : [Co(CR14)Cl₂]Cl, [Co(CR15)(H₂O)₂]Cl₂, [Ni(P^{Ph}₂N^{Ph}CH₂P(O)(OH)₂)₂]Br₂•HBr (ou NiP), [Rh(dmbpy)₂Cl₂]Cl ou [Rh(bpy)(Cp*)(H₂O)]SO₄ sous irradiation visible (400 - 700 nm). Production de H₂ avec une échelle de TON_{Cat} allant jusqu'à 2 500 (A) et 6 500 (B).

Tous les systèmes hybrides ont montré une activité photocatalytique significative, excepté celui employant le catalyseur [Co(CR15)(H₂O)₂]²⁺, dont l'activité est proche de celle du système sans catalyseur (*i.e.* contenant seulement les QDs et le DS HA⁻/H₂A). Les performances photocatalytiques en termes de TON_{Cat} du système combinant le CuInS₂/ZnS-GSH et le catalyseur [Co(CR14)Cl₂]⁺ après plus de 90 h d'irradiation sont inférieures à celles du système hybride précédemment rapporté par notre équipe avec 4 835 vs 5 910 TON_{Cat}, alors que leurs valeurs de TOF_{Cat} initial sont sensiblement identiques (282 vs 286 TOF_{Cat}) (Tableau 3).

A noter que la valeur de TON_{Cat} une fois corrigée (dénotée TON_{Cat}^{*}), après avoir soustrait la quantité de H₂ produit par la seule association QD/HA⁻/H₂A (*i.e.* sans catalyseur), passe de

4 835 à 4 660 pour le système hybride CuInS₂/ZnS-GSH/[Co(CR14)Cl₂]⁺/HA⁻/H₂A. L'activité observée est un peu plus faible par rapport aux anciens QDs (4 835 vs 5 910 TON_{Cat}). Cette différence peut être tributaire des conditions expérimentales et de la composition des échantillons de QDs qui ne sont pas strictement identiques.

Tableau 3. Activités photocatalytiques pour la production de H₂ pour tous les systèmes hybrides étudiés en termes de TON_{Cat}, TOF_{Cat} et n_{H₂}. Les expériences ont été réalisées à 25°C dans de l'eau dégazée (5 mL) à pH 5,0 sous irradiation lumineuse (400 – 700 nm) avec le couple HA⁻/H₂A (0,5 M) comme donneur d'électron sacrificiel et tampon, les QDs de CuInS₂/ZnS-GSH (110 μM) comme photosensibilisateurs ainsi que divers catalyseurs moléculaires (10 μM).

Catalyseur	TON _{Cat} ^a (TON _{Cat} [*]) ^b	TOF _{Cat} ^a (TOF _{Cat} [*]) ^b	n _{H₂} ^a (n _{H₂} [*]) ^b / μmol	Temps irradiation / h
[Co(CR14)Cl ₂]Cl ^c	5910 (n.d.)	286 (n.d.)	295,5 (n.d.)	96,5
[Co(CR14)Cl ₂]Cl	4835 (4660)	282 (272)	241,8 (233,0)	95,5
[Co(CR15)(H ₂ O) ₂]Cl ₂	343 (188)	98 (88)	17,2 (9,4)	74
NiP	913 (736)	67 (57)	45,6 (36,8)	91
[Rh(dmbpy) ₂ Cl ₂]Cl	1921 (1746)	29 (19)	96,1 (87,3)	97,4
[Rh(bpy)(Cp [*])(H ₂ O)]SO ₄	2196 (2040)	9 (0)	109,8 (102,0)	70
Sans catalyseur	n.d.	n.d.	0,5/7,8/8,8	1/70/94

^a TON_{Cat}, TOF_{Cat} et n_{H₂} sont respectivement le nombre maximal de cycles catalytiques, la fréquence initiale de cycles catalytiques (TOF_{Cat} = TON_{Cat} h⁻¹) par mole de catalyseur et le nombre de moles de H₂ produit par le système photocatalytique pour un temps d'irradiation donné ; ^b TON_{Cat}^{*}, TOF_{Cat}^{*} et n_{H₂}^{*} sont respectivement les valeurs corrigées de TON_{Cat}, TOF_{Cat} et n_{H₂} obtenues en soustrayant la quantité de H₂ produit sous irradiation par les QDs seuls sans catalyseur ; ^c Performances photocatalytiques rapportées dans la référence ⁴.

Par ailleurs, le fait que les valeurs de TOF_{Cat} soient sensiblement identiques pour les deux systèmes hybrides montre que l'efficacité de la réduction du catalyseur de cobalt par l'ancien et le nouveau lot de QDs excités sous irradiation lumineuse demeure similaire. Ceci signifie que la différence de temps de vie de leurs excitons (328 vs 160 ns, respectivement, pour l'ancien et le nouveau lot de CuInS₂/ZnS-GSH) n'influe guère sur l'efficacité du transfert d'électrons entre les QDs et le catalyseur, et donc n'affecte que subrepticement l'efficacité de la photocatalyse dans les premières heures d'irradiation.

Le système hybride combinant les QDs de CuInS₂/ZnS-GSH au catalyseur de cobalt [Co(CR15)(H₂O)₂]Cl₂, qui comporte un ligand macrocyclique de plus grande taille, s'est révélé peu efficace avec seulement 188 TON_{Cat}^{*} (Tableau 3, Figure 7). L'étude précédente⁴ avait de surcroît montré que le système CuInS₂/ZnS-GSH/[Co(CR15)(H₂O)₂]Cl₂/HA⁻/H₂A était complètement inactif dans l'eau à pH 5,0 dans ces mêmes conditions photocatalytiques, avec une activité similaire au blanc (*i.e.* avec CuInS₂/ZnS-GSH/HA⁻/H₂A), alors que, lorsque le [Co(CR15)(H₂O)₂]Cl₂ était associé au PS **Rubpy** (500 μM) en présence de DS HA⁻/H₂A (1,1 M), il présentait une activité catalytique significative à pH 4,5 avec près de 1 100 TON_{Cat}^{*}

réalisés en 5 h d'irradiation.¹⁸ La très faible activité du catalyseur $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ associé au $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ est très probablement liée à son potentiel de réduction qui est plus négatif que celui du $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, rendant plus difficile sa réduction par les QDs (*vide infra*).

Le catalyseur de nickel de DuBois (NiP), rendu hydrosoluble par ses fonctions phosphonate et associé aux QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$, a montré des performances bien supérieures à celles du catalyseur $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, avec 736 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$. Le catalyseur de DuBois est considéré par un certain nombre de groupes de recherche comme étant un catalyseur très actif dans l'eau acide vis-à-vis de la production de H_2 , qu'il soit associé au photosensibilisateur moléculaire de ruthénium (**Rubpy**)^{19,25} ou à un quantum dot de carbone (CQD).²⁰⁻²² Par exemple, le catalyseur NiP (3,3 μM) combiné au CQD (10 mg) et au couple $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ (0,1 M) en présence d'un deuxième DS, le TCEP (tris(carboxyéthyl)phosphine), donne près de 1 100 TON_{Cat} en milieu aqueux à pH 5,0 après 48 h d'irradiation.²¹ Cependant, en plus d'une faible solubilité dans l'eau à 10 μM (nécessitant une eau à un pH de 8 - 9 en plus d'une sonication à 80°C) et d'une instabilité à l'air (suite à l'oxydation irréversible des ligands phosphine sous O_2), les performances photocatalytiques du catalyseur NiP, en association avec le $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ ou le CQD, demeurent nettement inférieures à celles obtenues avec 110 μM de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ et 10 μM de $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (4 660 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$) (Figure 7).

Les complexes de rhodium $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$, associés au $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ et à l'ascorbate HA^- , présentent des activités catalytiques significatives avec respectivement 1 746 et 2 040 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ après 97 et 70 h d'irradiation, ces activités étant intermédiaires entre celles du $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (4 660 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ après 95 h) et celles du NiP (736 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ après 91 h). Ces deux complexes ont été utilisés avec le photosensibilisateur moléculaire **Rubpy**, mais jamais jusqu'à présent avec des QDs. Le catalyseur $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (10 μM) combiné à 500 μM de **Rubpy** en milieu aqueux présente une activité catalytique de 640 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ avec 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,0¹⁷ et de 1 139 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ avec 0,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,5,²⁶ après 7 à 8 h d'irradiation. Le catalyseur $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ dans l'eau donne quant à lui 108 TON_{Cat} lorsqu'il est associé à 100 μM de **Rubpy** et 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 4,0¹⁷ et un peu moins de 100 TON_{Cat} au bout de 2 h d'irradiation avec 2 mM de **Rubpy** et 1,1 M de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ à pH 3,6.¹⁶ Ces catalyseurs de rhodium semblent donc plus actifs lorsque les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ sont utilisés comme PSs comparé au **Rubpy**, et surtout plus stables, car la production de H_2 photo-induite peut continuer pendant plus de 70 h en présence des QDs, contre seulement 8 h en présence de **Rubpy**.

L'ensemble de ces systèmes photocatalytiques hybrides tend à montrer que les QDs sont capables d'activer une large palette de catalyseurs moléculaires. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la différence d'activité photocatalytique observée entre les divers systèmes hybrides peut s'expliquer par la thermodynamique des transferts d'électrons entre les QDs et les différents catalyseurs. Cependant, au-delà de la thermodynamique, les performances intrinsèques de chaque catalyseur en termes d'efficacité et de stabilité sont différentes, et ceci aura également une influence sur les performances des systèmes photocatalytiques.

III.3. Etude de la thermodynamique des transferts d'électrons photo-induits impliqués dans les systèmes photocatalytiques hybrides à base de CuInS₂/ZnS-GSH

Les performances photocatalytiques au sein de cette série de systèmes hybrides associant les QDs de CuInS₂/ZnS-GSH à diverses familles de catalyseurs moléculaires peuvent en première approximation se rationaliser *via* l'efficacité de la réduction du catalyseur par les QDs, qui est elle-même corrélée à la thermodynamique du transfert d'électron entre QD et catalyseur (*i.e.* l'enthalpie libre ΔG°). Afin d'estimer l'enthalpie libre ΔG° de ces transferts d'électrons, les potentiels redox dans l'eau du QD de CuInS₂/ZnS-GSH, du donneur d'électron sacrificiel (HA⁻) et des différents catalyseurs moléculaires ont été listés dans un diagramme de potentiel (Figure 8 ci-dessous).

Mais au préalable, avant de s'intéresser à la thermodynamique des transferts d'électrons impliqués dans la catalyse, il est important de comprendre le mécanisme photocatalytique de la réduction des protons en H₂ avec des systèmes hybrides utilisant des QDs. Au cours de la photocatalyse, les QDs, qui jouent le rôle de photosensibilisateurs, absorbent l'énergie lumineuse et un électron saute de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), formant en leur cœur, à l'état excité, un état à charge séparée appelé exciton. L'électron localisé dans la BC peut alors être transféré au catalyseur, qui, une fois réduit, peut promouvoir la réduction des protons en H₂. Le trou localisé dans la BV peut, quant à lui, recevoir un électron de l'ascorbate. Si les deux transferts d'électron du DS vers le QD et du QD vers le catalyseur sont effectifs, l'état fondamental du QD est régénéré. Ce dernier peut également être régénéré par une simple recombinaison des charges de l'exciton *via* un retour des électrons de la BC vers la BV en passant par des états intermédiaires situés dans la bande interdite du QD, ce qui est à l'origine de l'émission des QDs de CuInS₂ (*vide supra*).

L'ascorbate, comme expliqué dans le Chapitre 1, est l'un des meilleurs donneurs d'électron sacrificiels dans l'eau, car il est hydrosoluble et possède l'un des potentiels d'oxydation les plus bas de +0,11 V vs ECS parmi tous les DSs de la littérature.^{27,28} Au vu des potentiels d'oxydation du DS HA^- et du $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ (+0,51 V, estimé par PESA, *vide supra*), le transfert d'électron du DS HA^- vers la BV du QD générant l'espèce radical neutre HA^\bullet est exergonique (*i.e.* favorable d'un point de vue thermodynamique) avec une enthalpie libre ΔG° de -0,40 eV, ce qui facilite la régénération du QD au cours de la photocatalyse.

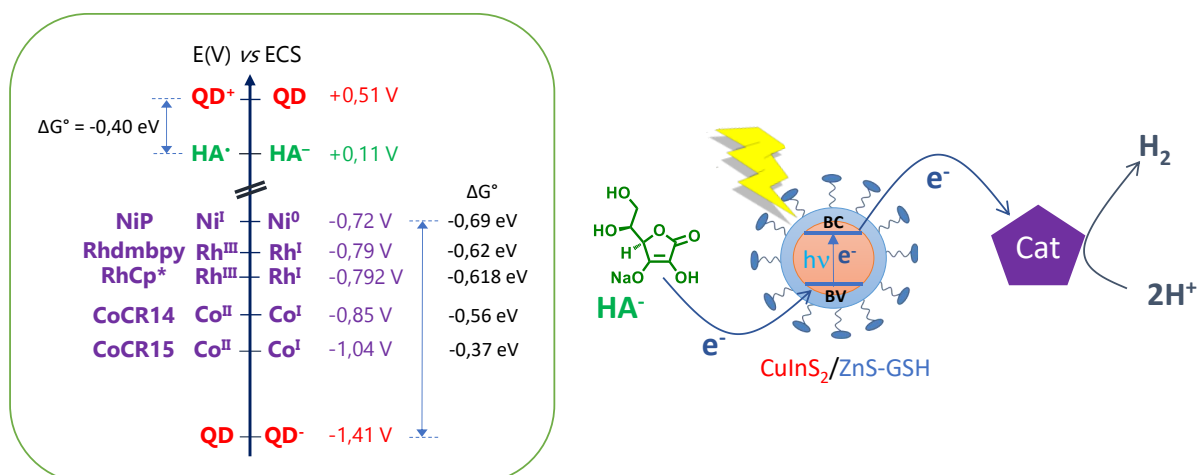


Figure 8. Diagramme de potentiels redox (vs ECS) dans l'eau des trois sous-unités DS, QD et Cat utilisées dans les systèmes hybrides. BC : bande de conduction du QD, BV : bande de valence du QD, QD : $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$, HA^- : ascorbate,²⁹ NiP : catalyseur de DuBois hydrosoluble,¹⁹ Rhdmppy : $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$,¹⁷ RhCp* : $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$,³⁰ CoCR14 : $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$,³¹ et CoCR15 : $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$.¹⁸

Le potentiel de réduction du $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$, estimé à -1,41 V vs ECS (*vide supra*), devrait quant à lui permettre de réduire aisément les cinq catalyseurs moléculaires étudiés ici. Le catalyseur $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ présente le potentiel de réduction (processus quasi réversible, Co^{III}) le plus négatif de la série des catalyseurs dans l'eau (-1,04 V vs ECS), ce qui rend sa réduction par les QDs moins favorable avec une valeur ΔG° de seulement -0,37 eV. Bien que cette valeur ΔG° doive être suffisante pour activer le $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ par réduction, elle ne lui permet pas d'avoir une activité catalytique significative, avec seulement 188 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ obtenus (Tableau 3 et Figure 7).

Le catalyseur de cobalt $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, qui possède dans l'eau un potentiel de réduction Co^{III} à -0,85 V vs ECS (processus quasi réversible)³¹ parmi les plus négatifs de la série des catalyseurs avec $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, peut tout de même être réduit par les QDs de façon favorable avec une valeur ΔG° de -0,56 eV. Le $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ est donc réduit dans son état d'oxydation Co^{I} , qui va se protoner très rapidement en milieu acide et former une espèce

hydrure $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ (voir Chapitre I). Il a été montré par l'équipe EMPRE que cette espèce hydrure réagit peu favorablement avec les protons présents en solution. Cependant, elle est aisément réduite en hydrure $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$, soit par le PS réduit (ici l'exciton du QD), soit par une autre espèce Co^{I} présente en solution.³¹ Ce dernier mécanisme hypothétique sur la réduction du $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ par le Co^{I} , donnant du $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$ et du Co^{II} , est supposé très favorable et il impliquerait que la réduction $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}/\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$ se fasse à un potentiel moins négatif que la réduction $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. Cet hydrure $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$, qui est ainsi généré très rapidement et favorablement après la formation du Co^{I} , est alors capable de réagir avec un autre $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$ ou avec un proton pour libérer du H_2 . Cette capacité à générer cet hydrure $\text{Co}^{\text{II}}\text{-H}$ très réactif à partir du Co^{I} explique pourquoi le $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ est le meilleur catalyseur de la série étudiée avec 4 660 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ obtenus (Tableau 3 et Figure 7) et l'un des meilleurs catalyseurs de la littérature en milieu aqueux et acide.³²

Les catalyseurs de rhodium $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ ont des potentiels de réduction biélectroniques irréversibles $\text{Rh}^{\text{III/I}}$ très proches à *ca.* -0,79 V *vs* ECS dans l'eau. Ainsi, le transfert d'électron du QD vers ces deux catalyseurs de rhodium est très exergonique avec *ca.* -0,62 eV pour la valeur ΔG° , ce qui permet de former de façon très favorable leurs états réduits Rh^{I} (*i.e.* $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$ et $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})]^0$). L'espèce réduite Rh^{I} se protone alors très rapidement en présence d'acide pour former l'hydrure $\text{Rh}^{\text{III}}\text{-H}$, qui est une espèce stable en solution, contrairement au catalyseur de cobalt ci-dessus, et dont sa réduction en $\text{Rh}^{\text{II}}\text{-H}$ est plus négative que celle du couple $\text{Rh}^{\text{III/I}}$ (-0,79 V) de 340 mV^{17} pour le $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et de 520 mV^{33} pour le $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$, ces surtensions ayant été mesurées en milieu organique. Par conséquent, ces espèces hydrures $\text{Rh}^{\text{III}}\text{-H}$ doivent être réduites en $\text{Rh}^{\text{II}}\text{-H}$ par les QDs pour pouvoir réduire les protons en H_2 . Compte tenu du potentiel de réduction des QDs (-1,41 V *vs* ECS), la réduction des hydrures $\text{Rh}^{\text{III}}\text{-H}$ par le $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ s'avère relativement exergonique dans le cas du $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ($\Delta G^\circ = -0,28$ eV), voire faiblement exergonique dans le cas du $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ ($\Delta G^\circ = -0,1$ eV). C'est pourquoi les catalyseurs $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ ont montré des activités catalytiques plus faibles en présence de DS $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ et de QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ (respectivement 1 746 et 2 040 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$) que celles obtenues avec le $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (4 660 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$) (Tableau 3 et Figure 7).

Enfin, le catalyseur de nickel de DuBois hydrosoluble (NiP), qui est sous la forme Ni^{II} en solution au début de photocatalyse, nécessite d'être réduit à l'état d'oxydation Ni^0 , afin de générer en milieu acide l'espèce hydrure $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}$, qui est suffisamment réactive pour réduire les protons en H_2 . Le groupe de Reisner avait montré que le NiP possède deux processus redox

réversibles Ni^{III} et $\text{Ni}^{\text{I/0}}$ peu négatifs dans un mélange acétonitrile/eau (pH 10,5), respectivement à -0,62 et -0,78 V vs ECS, et qu'en milieu purement aqueux à pH 4,5, le premier processus Ni^{III} situé à -0,59 V vs ECS devient irréversible, et ce dernier est suivi d'un courant catalytique de réduction des protons en H_2 situé juste avant le processus $\text{Ni}^{\text{I/0}}$ à -0,72 V.¹⁹ En considérant que le NiP puisse catalyser la réduction des protons à -0,72 V vs ECS dans l'eau acide, ce qui constitue le potentiel de réduction le moins négatif de la série étudiée, le transfert d'électron des QDs vers le NiP est alors très favorable d'un point de vue thermodynamique avec une valeur ΔG° de -0,69 eV. Cette forte exergonicité de la réduction du NiP par le $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ se reflète également sur les performances du système hybride $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}/\text{NiP}/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ en début de photocatalyse avec 57 $\text{TOF}_{\text{Cat}^*}$, qui s'avèrent bien supérieures à celles des systèmes utilisant le $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (19 $\text{TOF}_{\text{Cat}^*}$) ou le $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ (0 $\text{TOF}_{\text{Cat}^*}$), mais demeurent bien inférieures à celles du système employant le $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (272 $\text{TOF}_{\text{Cat}^*}$) (Tableau 3 et Figure 7). Cependant, en dépit d'une valeur de $\text{TOF}_{\text{Cat}^*}$ significative, le catalyseur NiP reste trop instable en milieu aqueux acide et se dégrade rapidement lors de la photocatalyse après *ca.* 40 h d'irradiation ne donnant que 736 $\text{TON}_{\text{Cat}^*}$, alors que les catalyseurs de rhodium continuent leur activité catalytique au-delà de 70 h d'irradiation pour le $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ (2 040 $\text{TON}_{\text{Cat}^*}$) et de 97 h pour le $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (1 746 $\text{TON}_{\text{Cat}^*}$).

En définitive, l'étude de la thermodynamique des transferts d'électrons entre le DS, les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ et les catalyseurs est nécessaire mais pas suffisante pour rationaliser les performances des systèmes photocatalytiques étudiés. Il est également important de tenir compte à la fois des espèces hydrures et de leurs potentiels redox, qui jouent un rôle clé dans le mécanisme catalytique de production de H_2 , mais aussi de la cinétique de la séparation et de la recombinaison des charges opérant entre le DS, les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ et les catalyseurs qui va influencer sur l'efficacité et la stabilité globale du système.³⁴

IV. Conclusion

Les laboratoires DCM et SyMMES ont montré en 2018 qu'un système photocatalytique hybride associant des QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS-GSH}$ au catalyseur moléculaire de cobalt $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ pouvait être très efficace et stable pour la production de H_2 en milieu aqueux acide, avec plus de 5 910 TON_{Cat} obtenus après plus de 90 h d'irradiation. Conscients du haut potentiel de ce système hybride pour la réduction photocatalytique des protons en H_2 , nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à améliorer les performances photocatalytiques dudit

système en développant des QDs de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH dopés en leur cœur avec différentes quantités de zinc (ratio « x » de Zn/Cu de 0,5 ; 3 ; 7 et 10) et présentant des rendements quantiques d'émission plus élevés (e.g. 4 % pour le $\text{CuInZn}_{0,5}\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH) que celui de « simples » QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH non dopés (2 %). Regrettablement, les nouveaux QDs de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH associés au catalyseur $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ se sont avérés environ deux fois moins actifs que les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH non dopés, avec seulement 2 345 TON_{Cat} vs 5 300 TON_{Cat} après environ 50 h d'irradiation. De plus, j'ai montré qu'au sein de la série des QDs de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH dopés au zinc, le QD présentant les meilleures performances photocatalytiques n'était pas celui qui possédait le plus haut rendement quantique d'émission. J'ai ainsi démontré que des QDs avec un haut rendement quantique d'émission ne sont pas forcément adaptés pour obtenir de hautes performances photocatalytiques pour la production de H_2 .

Dans ce chapitre, j'ai également exploré de nouvelles combinaisons {QD/Cat moléculaire} dans le but d'évaluer la capacité du QD de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH (non dopé au zinc) à activer par réduction diverses familles de catalyseurs moléculaires, autres que le $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, et connues pour être actives pour la production de H_2 en milieu purement aqueux, telles que le catalyseur de cobalt $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ présentant un plus grand ligand macrocyclique, le catalyseur de nickel de DuBois $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{PhCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2}_2)]\text{Br}_2 \cdot \text{HBr}$ (ou NiP) avec des ligands phosphine et les catalyseurs de rhodium $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ à ligands bipyridine et cyclopentadiényle. Pour réaliser cette étude, de nouveaux lots de QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH ont été préparés et leurs compositions chimiques ainsi que leurs propriétés photophysiques ont été caractérisées respectivement par EDX et spectroscopies d'absorption et d'émission à l'état stationnaire et résolues en temps. Les propriétés électroniques des QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH qui sont liées aux niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction ainsi qu'à l'énergie de la bande interdite ont été également étudiées par PESA et spectroscopie d'émission. Ces données ont ainsi permis de déterminer les potentiels redox des QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH, qui, corrélés à ceux du donneur d'électron sacrificiel HA^- et des divers catalyseurs moléculaires, nous ont permis d'estimer la thermodynamique des transferts d'électrons opérant entre ces trois sous-unités.

Au sein de cette série de catalyseurs, les systèmes hybrides associant l'ascorbate HA^- , les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH et les catalyseurs de rhodium se sont révélés être les plus actifs dans l'eau à pH 5,0 (1 746 et 2 040 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$ respectivement pour le $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ et le $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$ comparés à ceux utilisant les catalyseurs NiP (736 $\text{TON}_{\text{Cat}}^*$) ou

$[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (188 $\text{TON}_{\text{Cat}^*}$). Toutefois, ces nouvelles combinaisons {QD/Cat moléculaire} se sont montrées bien moins efficaces et stables que le système hybride associant les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH au catalyseur $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (4 660 $\text{TON}_{\text{Cat}^*}$). L'étude de la thermodynamique des transferts d'électrons entre le DS, les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH et les catalyseurs a permis de rationaliser les performances photocatalytiques des différents systèmes hybrides, mais il a également fallu tenir compte des espèces hydrures générées au cours de la photocatalyse et de leurs potentiels redox qui régissent l'efficacité de la catalyse.

Dans le but d'améliorer la compréhension de mes systèmes hybrides et d'élucider leurs mécanismes photocatalytiques intrinsèques, des études photophysiques approfondies par des diagrammes de Stern-Volmer et par absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde seront nécessaires afin d'évaluer la cinétique des transferts d'électrons entre le DS, les QDs et les catalyseurs, mais aussi la cinétique de recombinaison des charges entre ces trois sous-unités, qui gouvernent à la fois l'efficacité photocatalytique et la stabilité globale de ces systèmes à trois composants.

Références bibliographiques

- (1) Gueret, R.; Poulard, L.; Oshinowo, M.; Chauvin, J.; Dahmane, M.; Dupeyre, G.; Lainé, P. P.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Challenging the [Ru(Bpy)₃]²⁺ Photosensitizer with a Triazatriangulenium Robust Organic Dye for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Water. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 3792–3802. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04000>.
- (2) Wang, F.; Wang, W.-G.; Wang, X.-J.; Wang, H.-Y.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. A Highly Efficient Photocatalytic System for Hydrogen Production by a Robust Hydrogenase Mimic in an Aqueous Solution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (14), 3193–3197. <https://doi.org/10.1002/anie.201006352>.
- (3) Liu, J.; Ren, Y. Y.; Wu, J.; Xia, W.; Deng, B. Y.; Wang, F. Hybrid Artificial Photosynthetic Systems Constructed Using Quantum Dots and Molecular Catalysts for Solar Fuel Production: Development and Advances. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (35), 19346–19368. <https://doi.org/10.1039/D1TA02673A>.
- (4) Sandroni, M.; Gueret, R.; Wegner, K. D.; Reiss, P.; Fortage, J.; Aldakov, D.; Collomb, M.-N. Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots as Efficient and Robust Photosensitizers in Combination with a Molecular Catalyst for Visible Light-Driven H₂ Production in Water. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (7), 1752–1761. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c8ee00120k>.
- (5) Chen, T.; Xu, Y.; Wang, L.; Jiang, W.; Jiang, W.; Xie, Z. Room-Temperature Ionic-Liquid-Assisted Microwave Preparation of Tunable Photoluminescent Copper-Indium-Zinc-Sulfide Quantum Dots. *Chem. – A Eur. J.* **2018**, *24* (61), 16407–16417. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201803548>.
- (6) Zhang, J.; Xie, R.; Yang, W. A Simple Route for Highly Luminescent Quaternary Cu-Zn-In-S Nanocrystal Emitters. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (14), 3357–3361. <https://doi.org/10.1021/cm201400w>.
- (7) Zhang, W.; Zhong, X. Facile Synthesis of ZnS–CuInS₂-Alloyed Nanocrystals for a Color-Tunable Fluorochrome and Photocatalyst. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (9), 4065–4072. <https://doi.org/10.1021/ic102559e>.
- (8) Xiang, W.-D.; Yang, H.-L.; Liang, X.-J.; Zhong, J.-S.; Wang, J.; Luo, L.; Xie, C.-P.

- Direct Synthesis of Highly Luminescent Cu–Zn–In–S Quaternary Nanocrystals with Tunable Photoluminescence Spectra and Decay Times. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (10), 2014–2020. <https://doi.org/10.1039/C2TC00493C>.
- (9) Sandroni, M.; Wegner, K. D.; Aldakov, D.; Reiss, P. Prospects of Chalcopyrite-Type Nanocrystals for Energy Applications. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (5), 1076–1088. https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.7B00003/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NZ-2017-00003B_0006.GIF.
- (10) Leach, A. D. P.; Macdonald, J. E. Optoelectronic Properties of CuInS₂ Nanocrystals and Their Origin. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (3), 572–583. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02211>.
- (11) Knowles, K. E.; Hartstein, K. H.; Kilburn, T. B.; Marchioro, A.; Nelson, H. D.; Whitham, P. J.; Gamelin, D. R. Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Containing Copper: Synthesis, Photophysics, and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10820–10851. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00048/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2016-00048H_0029.GIF.
- (12) Sun, J.; Zhu, D.; Zhao, J.; Ikezawa, M.; Wang, X.; Masumoto, Y. Ultrafast Carrier Dynamics in CuInS₂ Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (2), 023118. <https://doi.org/10.1063/1.4862274>.
- (13) Nie, C.; Ni, W.; Gong, L.; Jiang, J.; Wang, J.; Wang, M. Charge Transfer Dynamics and Catalytic Performance of a Covalently Linked Hybrid Assembly Comprising a Functionalized Cobalt Tetraazamacrocyclic Catalyst and CuInS₂/ZnS Quantum Dots for Photochemical Hydrogen Production. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (48), 27432–27440. <https://doi.org/10.1039/C9TA10479H>.
- (14) Orlando, A.; Lucarini, F.; Benazzi, E.; Droghetti, F.; Ruggi, A.; Natali, M. Rethinking Electronic Effects in Photochemical Hydrogen Evolution Using CuInS₂@ZnS Quantum Dots Sensitizers. *Molecules* **2022**, *27* (23), 8277. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27238277/S1>.
- (15) Eliasson, N.; Rimgard, B. P.; Castner, A.; Tai, C. W.; Ott, S.; Tian, H.; Hammarström, L. Ultrafast Dynamics in Cu-Deficient CuInS₂ Quantum Dots: Sub-Bandgap Transitions

- and Self-Assembled Molecular Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (27), 14751–14764.
<https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C02468>/ASSET/IMAGES/LARGE/JP1C02468_0008.JPEG.
- (16) Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. Photocatalytic Production of Hydrogen by Disproportionation of One-Electron-Reduced Rhodium and Iridium–Ruthenium Complexes in Water. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (3), 728–731.
<https://doi.org/10.1002/anie.201004876>.
- (17) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. [RhIII(Dmbpy)2Cl2]+ as a Highly Efficient Catalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Pure Water: Comparison with Other Rhodium Catalysts. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19* (2), 782–792.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/chem.201202555>.
- (18) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Sliwa, M.; Chauvin, J.; Dautreppe, B.; Pécaut, J.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Cobalt(II) Pentaaza-Macrocyclic Schiff Base Complex as Catalyst for Light-Driven Hydrogen Evolution in Water: Electrochemical Generation and Theoretical Investigation of the One-Electron Reduced Species. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (14), 9043–9056. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00447>.
- (19) Gross, M. A.; Reynal, A.; Durrant, J. R.; Reisner, E. Versatile Photocatalytic Systems for H₂ Generation in Water Based on an Efficient DuBois-Type Nickel Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (1), 356–366. <https://doi.org/10.1021/ja410592d>.
- (20) Martindale, B. C. M.; Hutton, G. A. M.; Caputo, C. A.; Reisner, E. Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (18), 6018–6025. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01650>.
- (21) Martindale, B. C. M.; Joliat, E.; Bachmann, C.; Alberto, R.; Reisner, E. Clean Donor Oxidation Enhances the H₂ Evolution Activity of a Carbon Quantum Dot–Molecular Catalyst Photosystem. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (32), 9402–9406.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201604355>.
- (22) Martindale, B. C. M.; Hutton, G. A. M.; Caputo, C. A.; Prantl, S.; Godin, R.; Durrant, J. R.; Reisner, E. Enhancing Light Absorption and Charge Transfer Efficiency in Carbon

- Dots through Graphitization and Core Nitrogen Doping. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (23), 6459–6463. <https://doi.org/10.1002/anie.201700949>.
- (23) Xiong, W. W.; Yang, G. H.; Wu, X. C.; Zhu, J. J. Aqueous Synthesis of Color-Tunable CuInS₂/ZnS Nanocrystals for the Detection of Human Interleukin 6. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (16), 8210–8216. <https://doi.org/10.1021/AM402328T>.
- (24) Nam, D. E.; Song, W. S.; Yang, H. Facile, Air-Insensitive Solvothermal Synthesis of Emission-Tunable CuInS₂/ZnS Quantum Dots with High Quantum Yields. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (45), 18220–18226. <https://doi.org/10.1039/C1JM12437D>.
- (25) Reynal, A.; Pastor, E.; Gross, M. A.; Selim, S.; Reisner, E.; Durrant, J. R. Unravelling the PH-Dependence of a Molecular Photocatalytic System for Hydrogen Production. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (8), 4855–4859. <https://doi.org/10.1039/C5SC01349F>.
- (26) Camara, F.; Gavaggio, T.; Dautreppe, B.; Chauvin, J.; Pécaut, J.; Aldakov, D.; Collomb, M. N.; Fortage, J. Electrochemical Properties of a Rhodium(III) Mono-Terpyridyl Complex and Use as a Catalyst for Light-Driven Hydrogen Evolution in Water. *Molecules* **2022**, *27* (19), 6614. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27196614/S1>.
- (27) Stoll, T.; Castillo, C. E.; Kayanuma, M.; Sandroni, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. Photo-Induced Redox Catalysis for Proton Reduction to Hydrogen with Homogeneous Molecular Systems Using Rhodium-Based Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 20–37. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.002>.
- (28) Pellegrin, Y.; Odobel, F. Sacrificial Electron Donor Reagents for Solar Fuel Production. *Comptes Rendus Chim.* **2017**, *20* (3), 283–295. <https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2015.11.026>.
- (29) Sivanesan, A.; John, S. A. Determination Of L-Dopa Using Electropolymerized 3,3',3''-Tetraaminophthalocyanatonickel (II) Film on Glassy Carbon Electrode. *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *23* (5), 708–713. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.08.005>.
- (30) Steckhan, E.; Herrmann, S.; Ruppert, R.; Dietz, E.; Frede, M.; Spika, E. Analytical Study of a Series of Substituted (2,2'-Bipyridyl) (Pentamethylcyclopentadienyl)Rhodium and -Iridium Complexes with Regard to Their Effectiveness as Redox Catalysts for the Indirect Electrochemical and Chemical Reduction of NAD(P)⁺. *Organometallics* **1991**, *10* (5), 1568–1577.

https://doi.org/10.1021/OM00051A056/ASSET/OM00051A056.FP.PNG_V03.

- (31) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. Efficient Photocatalytic Hydrogen Production in Water Using a Cobalt(III) Tetraaza-Macrocyclic Catalyst: Electrochemical Generation of the Low-Valent Co(I) Species and Its Reactivity toward Proton Reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (40), 17544–17552. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/c3cp52641k>.
- (32) Dalle, K. E.; Warnan, J.; Leung, J. J.; Reuillard, B.; Karmel, I. S.; Reisner, E. Electro- and Solar-Driven Fuel Synthesis with First Row Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (4), 2752–2875. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00392>.
- (33) Stoll, T. Systèmes Moléculaires Photocatalytiques, Pour La Réduction Des Protons En Hydrogène En Milieu Aqueux, Associant Des Catalyseurs de Rhodium et de Cobalt à Des Photosensibilisateurs de Ruthénium, Université Joseph Fourier, 2012. <https://doi.org/2012GRENV043>. (thèse)
- (34) Costentin, C.; Camara, F.; Fortage, J.; Collomb, M. N. Photoinduced Catalysis of Redox Reactions. Turnover Numbers, Turnover Frequency, and Limiting Processes: Kinetic Analysis and Application to Light-Driven Hydrogen Production. *ACS Catal.* **2022**, 6246–6254. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.2C01289/SUPPL_FILE/CS2C01289_SI_001.PDF.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont porté sur le développement de nouveaux systèmes moléculaires et hybrides pour la production photo-induite de dihydrogène en milieu homogène aqueux. Les principaux objectifs étaient l'identification de nouveaux catalyseurs pour la production de H₂, l'amélioration de la stabilité et de l'efficacité des photosensibilisateurs existants et l'évaluation des performances de nouvelles combinaisons photosensibilisateur/catalyseur. Les systèmes étudiés associaient trois composants, dont un catalyseur moléculaire (complexes de rhodium et de cobalt principalement), un photosensibilisateur moléculaire ou inorganique (complexes de la famille des ruthénium tris-bipyridine ou phénanthroline, quantum dots sans métaux toxiques de type CuInS₂/ZnS) ainsi que l'ascorbate comme donneur d'électron sacrificiel.

Un nouveau catalyseur pour la production de H₂ a d'abord été identifié, le complexe de rhodium(III) à ligand terpyridine, [Rh(tpy)(CH₃CN)Cl₂]⁺, soluble dans l'eau. Cette famille de complexes à ligand tridentate, contrairement aux complexes de rhodium(III) à ligands bipyridine, n'avait jamais été testée pour la réduction des protons. Utilisé avec le photosensibilisateur de ruthénium(II) tris-bipyridinique de référence [Ru(bpy)₃]²⁺ à la concentration de 500 μM, ce complexe a présenté des performances significatives avec pas moins de 1 000 TON_{Cat} obtenus pour une concentration de 1 μM. Des études comparatives ont montré que ce complexe est un catalyseur plus performant que le complexe parent à ligand diméthyl-bipyridine, le [Rh^{III}(dmbpy)₂Cl₂]⁺, dans ces conditions très diluées en catalyseur, mais demeure cependant moins actif lorsque la concentration en catalyseur est plus élevée (5 et 10 μM). L'utilisation d'un ligand tridentate tpy par rapport à des ligands bidentate bpy semble donc conduire à un catalyseur de production de H₂ moins actif, car l'intermédiaire Rh(III) hydrure est probablement plus difficile à former du fait de la propriété π-acceptrice du ligand terpyridine, mais potentiellement plus stable. Une meilleure stabilité de la forme réduite du catalyseur en accord avec les études électrochimiques le rend moins sujet à la dégradation au cours de la photocatalyse. Cependant, le complexe [Rh(tpy)(CH₃CN)Cl₂]⁺ reste beaucoup moins efficace que le complexe tétra-aza-macrocyclique de cobalt(III) [Co^{III}(CR14)Cl₂]⁺, un des catalyseurs de production de H₂ les plus performants dans l'eau acide.

Concernant les photosensibilisateurs moléculaires, les plus utilisés demeurent les complexes de ruthénium tris-diimine, comme le complexe de [Ru(bpy)₃]²⁺ et ses dérivés, étant donné leurs propriétés uniques. La principale limitation de l'utilisation de ces complexes, outre le fait qu'ils soient à base de métaux rares, réside dans la faible stabilité de leurs états réduits qui sont générés au cours de la photocatalyse. Le complexe de ruthénium(II) tris-diphényl-

phénanthroline sulfonate, $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$, possède des propriétés spectroscopiques et photophysiques améliorées comparé au complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, grâce aux substituants phényles. Il possède un coefficient d'absorption deux fois plus élevé et un état excité de plus longue durée de vie, tout en conservant un pouvoir réducteur assez équivalent et a été testé en tant que photosensibilisateur en association avec le catalyseur $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$. J'ai montré par des études comparatives que l'utilisation du dérivé hydrosoluble $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$ à la place du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ conduit à des systèmes photocatalytiques plus stables, donc plus performants pour la production de H_2 , lorsque de faibles concentrations de catalyseur par rapport au PS sont utilisées (5 et 10 μM). La meilleure stabilité des systèmes photocatalytiques avec le $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$ est subordonnée à la plus grande stabilité de ce photosensibilisateur par rapport à celle du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Ainsi, dans des conditions optimales, près de 5 000 TON_{Cat} ont été obtenus pour une concentration en catalyseur de 5 μM . De plus, dans ces systèmes, la concentration du $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$ a été divisée par 5 par rapport aux études précédentes, conduisant à une économie significative en ruthénium, un métal rare et onéreux. Les études photophysiques réalisées sur ces systèmes ont permis de déterminer les cinétiques de transfert d'électrons impliqués dans le mécanisme photocatalytique et d'élucider ses premières étapes, avec notamment un piégeage réducteur de l'état excité du $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$ par l'ascorbate, générant l'état réduit du PS. Cependant, ces études n'ont pas permis d'expliquer de manière satisfaisante la plus grande stabilité du dérivé $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$ par rapport à celle du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, bien que certaines pistes puissent être évoquées. La robustesse du $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$ est directement liée à la stabilité de sa forme réduite en milieu aqueux acide qui pourrait potentiellement être inhérente à deux phénomènes : (i) le radical anion est probablement davantage délocalisé sur le ligand conjugué et étendu diphenyl sulfonate-phénanthroline que sur le ligand bipyridine, ce qui rend le ligand moins sujet à l'hydrogénation pouvant induire sa décoordination du métal, (ii) la recombinaison des charges entre l'état réduit du PS $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$ et l'état oxydé de l'ascorbate (*i.e.* HA^\bullet ou DHA) est beaucoup plus rapide qu'entre l'état réduit du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et HA^\bullet (ou DHA), réduisant ainsi la durée de vie en solution de la forme réduite du $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4+}$, ce qui limite *de facto* sa dégradation.

Les nanocristaux semi-conducteurs de quantum dots sont des photosensibilisateurs inorganiques plus robustes que les photosensibilisateurs moléculaires en conditions photocatalytiques. Afin d'améliorer les performances des systèmes photocatalytiques hydrides utilisant des quantum dots sans cadmium de type $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$, j'ai développé des quantum dots

de type $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH dopés au zinc dans leur cœur de CuInS_2 afin d'augmenter leur rendement quantique d'émission. Avec un dopage en zinc de 0,5 (*i.e.* $\text{CuInZn}_{0,5}\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH), le rendement quantique d'émission des QDs a été doublé passant à 4 %, contre seulement 2 % pour les QDs non dopés de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH. Cependant, les nouveaux QDs de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH associés au catalyseur $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ se sont avérés environ deux fois moins actifs que les QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH non dopés, avec seulement 2 345 TON_{Cat} vs 5 300 TON_{Cat} . J'ai ainsi démontré que des QDs avec un haut rendement quantique d'émission ne sont pas forcément adaptés pour obtenir de hautes performances photocatalytiques pour la production de H_2 .

De plus, j'ai exploré de nouvelles combinaisons {QD/Cat moléculaire} dans le but d'évaluer la capacité du QD de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH à réduire d'autres familles de catalyseurs moléculaires, autres que le $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$, et connues pour être actives pour la production de H_2 en milieu purement aqueux, telles que le catalyseur de cobalt $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, le catalyseur de nickel de DuBois NiP et les catalyseurs de rhodium $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Parmi cette série de catalyseurs, les complexes de rhodium, combinés aux QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH et à l'ascorbate, ont montré les meilleures performances photocatalytiques avec 1 746 et 2 040 TON_{Cat} respectivement pour le $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et le $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, en comparaison avec le NiP (736 TON_{Cat}) ou le $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (188 TON_{Cat}). Cependant, ces catalyseurs de rhodium se sont montrés moins efficaces et moins stables que le catalyseur $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$ (4 660 TON_{Cat}) en présence de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ -GSH et d'ascorbate HA^- . Ces performances ont pu être rationalisées par le biais d'une étude thermodynamique des transferts d'électrons se produisant au sein de ces systèmes hybrides, en prenant en compte les potentiels redox des DS/PS/Cat, mais aussi des espèces hydrures du catalyseur qui gouvernent l'efficacité de la catalyse. Outre ces aspects thermodynamiques, l'activité photocatalytique de ces systèmes hybrides est également dépendante des performances intrinsèques des catalyseurs telles que, par exemple, la rapidité à laquelle ils peuvent réduire les protons en H_2 ou leur stabilité en milieu aqueux acide.

J'ai ainsi mis en lumière le fait qu'un photosensibilisateur moléculaire de ruthénium à ligand phénanthroline et des photosensibilisateurs inorganiques de type QDs de $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ pouvaient activer par réduction diverses familles de catalyseurs moléculaires pour la réduction des protons en H_2 . Parmi ces catalyseurs, certains, comme les complexes de rhodium $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2]^+$ et $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ou bien le catalyseur de cobalt $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ont été rapportés, respectivement, par les groupes de Meyer,

Chardon/Deronzier et Robert/Bonin, comme étant des catalyseurs de réduction du CO₂ en milieux aqueux ou organique par voie électrochimique. En perspective de ce travail de thèse, il serait alors très intéressant d'exploiter ces nouveaux PSs moléculaires ou inorganiques pour la réduction photo-induite du CO₂ avec ces catalyseurs de rhodium et de cobalt, mais aussi avec d'autres familles de catalyseurs, telles que des porphyrines de fer ou des complexes de type quaterpyridine de cobalt.

Par ailleurs, un article récent de McCrory a montré que des dérivés de la famille des complexes macrocycliques [Co(CR14)Cl₂]⁺, substitués sur le motif pyridine par des groupements attracteurs, présentent des activités électrocatalytiques significatives vis-à-vis de la réduction du CO₂. Il serait alors opportun de développer de nouveaux dérivés de [Co(CR14)Cl₂]⁺ avec divers groupements donneurs ou attracteurs d'électrons et de les associer aux PSs de Ru à ligand phényl-phénanthroline et au CuInS₂/ZnS-GSH, afin d'évaluer leurs performances photocatalytiques pour la réduction du CO₂.

Pour conclure, la finalité du développement de systèmes photocatalytiques à trois composants (DS/PS/Cat) pour la réduction des protons en H₂ ou la réduction du CO₂ est de trouver un couple PS/Cat suffisamment efficace et stable et de le greffer sur une électrode semi-conductrice de type *p*, en s'affranchissant de l'utilisation d'un donneur d'électron sacrificiel afin de fabriquer une photocathode fonctionnelle. Cette dernière pourra alors être intégrée dans un dispositif photoélectrochimique et couplée à une photoanode qui sera en charge de l'oxydation de l'eau en O₂ ou de l'oxydation de substrats organiques d'intérêt pour l'industrie chimique. Les exemples de photocathodes associant des catalyseurs moléculaires à des photosensibilisateurs moléculaires ou inorganiques (QDs) sont encore peu nombreux et utilisent pour la plupart des PSs de ruthénium à ligand bis-bipyridine ou des QDs à base de cadmium, un métal toxique. Il serait original d'employer les PSs [Ru((SO₃Ph)₂phen)₃]⁴⁺ et CuInS₂/ZnS-GSH pour concevoir des photocathodes stables, efficaces et sans cadmium pour la réduction des protons et du CO₂.

Partie expérimentale

I. Matériaux et appareils

I.1. Réactifs

Les composés ci-après : acétonitrile (CH₃CN, Fisher, qualité HPLC), éthanol (EtOH, Fisher, qualité HPLC), éther diéthylique (Et₂O, 98 %, VWR), N,N-diméthylformamide (DMF, 99,9 %, Carlo Erba), acétone (99,5 %, Aldrich), isopropanol (99,5 %, Aldrich), trifluorométhanesulfonate de sodium (NaCF₃SO₃, 98 %, Aldrich), trifluorométhanesulfonate d'argent (AgCF₃SO₃, > 99 %, Aldrich), chlorure de rhodium(III) hydraté (RhCl₃•nH₂O, 38 % masse Rh, Acros), chlorure de ruthénium(III) tris-hydraté (Ru^{III}Cl₃•3H₂O, Aldrich), 2,2':6',2''-terpyridine (tpy, 98 %, Merck), 1,10-phénanthroline-4,7-diyl)bis(benzènesulfonate) disodique tris-hydraté (SPhphen, Aldrich), diméthylsulfoxyde-d₆ (SO(CD₃)₂, Euriso-top, 99,8 %D), oxyde de deutérium-d₂ (D₂O, Euriso-top, 99,97 %D), dichlorure de tris(2,2'-bipyridyl) de ruthénium(II) hexahydraté ([Ru(bpy)₃]Cl₂ ou **Rubpy**, 99 %, Aldrich), dichlorure de tris(4,7-diphényl-1,10-phénanthroline)ruthénium(II) ([Ru(Ph₂phen)₃]Cl₂ ou **RuPhphen**, 99 %, Fisher scientific), bis{P,P'-1,5-diphényl-3,7-bis[(4-hydrogènephosphonate)phényl]-1,5,3,7-di-aza-diphosphocine} nickel(II) dibromure (acide bromique) (**NiP**, catalyseur de DuBois hydrosoluble, 99 %, STREM), acide L-ascorbique (H₂A, 99 %, Fischer), L-ascorbate de sodium (NaHA, 99 %, Acros), acétate de sodium (NaOAc, > 99 %, Fischer), acide acétique (AcOH, > 98 %, VWR), hydroxyde de sodium (NaOH, 98 %, Aldrich), perchlorate de tétra-*n*-butyl-ammonium ([Bu₄N]ClO₄, > 99 %, Sigma-Aldrich), bis-nitrate de cuivre tris-hydraté (Cu(NO₃)₂•3H₂O, > 99,99 %, Aldrich), sulfure de sodium nonahydraté (Na₂S•9H₂O, > 98 %, Acros), chlorure d'indium(III) anhydre (InCl₃, 99,99 %, Alfa Aesar), acétate de zinc bis-hydraté (Zn(OAc)₂•2H₂O, 99,5 %, Fluka), chlorure de cuivre(II) (CuCl₂, > 99 %, Alfa Aesar), thiourée (SC(NH₂)₂, > 99 %, Aldrich), liquide ionique 1-butyl-3-méthyl-imidazolium tétrafluoroborate ([Bmim]BF₄, 98 %, TCI), ligand capant L-glutathion réduit (GSH, > 98 %, Alfa Aesar) et gaz de référence (1,045 % et 4,967 % de H₂ dans N₂, Air Liquide) ont été achetés auprès de fournisseurs commerciaux et utilisés tels quels. Les filtres centrifuges Amicon Ultra-15 (MWCO 30 kDa) ont été achetés chez Sigma-Aldrich et les colonnes Sephadex NAP-25 proviennent de GE Healthcare. La centrifugeuse est une Eppendorf centrifuge 5804. La purification de l'eau (15,0 MΩ cm, 24°C) a été réalisée avec un système milli-Q (option Purelab, Elga).

Les catalyseurs [Co(CR14)Cl₂]Cl,¹ [Co(CR15)(H₂O)₂]Cl₂,² [Rh(dmbpy)₂Cl₂]Cl,³ [Rh(Cp*)(bpy)(H₂O)](SO₄)⁴ et les nanocristaux de CuInS₂/ZnS-GSH⁵ ont été préparés selon des procédures issues de la littérature.

1.2. Appareils

1.2.a. Spectroscopie RMN ¹H

Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance II 400 MHz. Les déplacements chimiques des spectres de RMN ¹H sont référencés par rapport au protium résiduel dans le diméthylsulfoxyde deutéré (SO(CD₃)₂, δ = 2,50 ppm) et l'oxyde de deutérium (D₂O, δ = 4,80 ppm). La RMN ¹H a été réalisée au sein de la Plateforme Nanobio Chimie de l'ICMG Grenoble.

1.2.b. Spectroscopie de masse

Les spectrométries de masse par ionisation électrospray (ESI-MS) ont été réalisées au sein de la Plateforme Nanobio Chimie de l'ICMG Grenoble sur un spectromètre à piège à ions Bruker Esquire 3 000 Plus équipé d'une source d'ions électrospray (ESI). Les échantillons ont été analysés en mode d'ionisation positive ou négative ainsi qu'en MS² par perfusion directe dans l'interface ESI-MS.

1.2.c. Spectroscopie UV-Visible

La plupart des spectres d'absorption UV-Visible a été enregistrée à température ambiante sur un spectrophotomètre Cary 300 UV-Vis. et un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 650 UV-Vis. Les sources lumineuses pour les deux spectromètres étaient une lampe deutérium (200 - 319 nm) et une lampe tungstène (319 - 900 nm). Le trajet optique de la cellule (1,0 ou 0,1 cm) a été choisi pour obtenir une absorbance dans la zone linéaire de la loi de Beer-Lambert.

Certains spectres d'absorption UV-Vis. nécessitaient d'être enregistrés en boîte à gants sous atmosphère inerte (argon). Ils ont alors été enregistrés avec un spectrophotomètre MCS 501 UV-NIR (Carl Zeiss) équipé d'un obturateur automatique. Les sources lumineuses étaient une lampe halogène/tungstène (CLH 500 20 W) et une lampe deutérium (CLD 500) avec des fibres optiques (041.002-UV SN 012105) afin de réaliser les expériences spectroélectrochimiques dans ladite boîte à gants.

1.2.d. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR Spectrum GX de Perkin-Elmer sur des échantillons en poudre dans des pastilles de KBr avec une concentration de 2 % en masse.

1.2.e. Electrochimie

Les mesures électrochimiques ont été effectuées sous une atmosphère inerte d'argon dans une boîte à gants à température ambiante. Les expériences de voltampérométrie cyclique et d'électrolyse ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Solartron Analytical Instrument (Modulab XM MTS) avec le logiciel XM-studio. Une cellule électrochimique standard à trois électrodes a été utilisée et les expériences électrochimiques ont été réalisées dans du DMF (7 mL) avec 0,1 M de [Bu₄N]ClO₄ comme électrolyte et 0,5 mM de **Rh-tpy** ou 0,44 mM de **RuSPhphen**. L'électrode de travail, polie avec une pâte de diamant de 2 μm (MecaprexPresi), était un disque de carbone vitreux (3 mm de diamètre) pour la voltampérométrie cyclique (E_{pa} , potentiel de pointe anodique ; E_{pc} , potentiel de pointe cathodique ; $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$; $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$). Les électrolyses exhaustives ont été réalisées sur une électrode en carbone vitreux réticulé 60 PPI (Electrosynthesis Company, Inc.) à mailles tridimensionnelles (1,8 × 0,7 × 0,4 cm³). L'électrode auxiliaire était un fil de Pt dans du DMF + 0,1 M de [Bu₄N]ClO₄. Les potentiels étaient rapportés à une électrode de référence Ag/AgNO₃ 0,01 M dans le solvant CH₃CN + 0,1 M de [Bu₄N]ClO₄. Le potentiel de l'électrode de référence Ag⁺ (0,01 M de nitrate d'argent AgNO₃, 0,1 M de [Bu₄N]ClO₄, CH₃CN)/Ag a été soigneusement vérifié à la fin de chaque expérience en ajoutant du ferrocène. Les spectres UV-Vis. ont été enregistrés en même temps que les expériences d'électrolyse avec un spectrophotomètre MCS 501 UV-NIR (Carl Zeiss) muni de fibres optiques (*vide supra*).

1.2.f. Spectroscopie photoélectronique à l'air (PESA)

La mesure a été réalisée par l'ingénieur d'étude Hayley Melville au plateau CARMA SFR Matrix au sein du laboratoire Moltech-Anjou de l'Université d'Angers. Cette mesure a été effectuée sur un film de QDs de CuInS₂/ZnS-GSH disposé sur une plaque d'ITO (Oxyde d'Indium Etain), ce film ayant été préparé en déposant une goutte d'une solution aqueuse de QDs sur ITO, puis séché à 50°C pendant 10 minutes. Les films ont été faits sur des substrats de verre + ITO, lavés avant le dépôt (séquences de 10 minutes en bain à ultrasons : eau savonneuse, eau, acétone, éthanol et 10 minutes de nettoyage par UV-ozone). Les analyses ont été réalisées avec le spectromètre à photoélectrons Riken AC-2 (Riken Instruments).

1.2.g. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Les spectres EDX ont été enregistrés sur un microscope électronique à balayage Zeiss Ultrascan 55 (distance de travail 7,1 mm, tension d'accélération des électrons 20 kV), équipé d'un détecteur EDS Bruker Quantax. Les nanocristaux ont été déposés en goutte à goutte à partir d'une solution aqueuse concentrée et laissés à sécher, afin d'obtenir des couches épaisses.

II. Synthèse

II.1. Modes opératoires

Synthèse du $[Rh^{III}(tpy)Cl_3]$

Du $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (150 mg, 0,55 mmol) et de la 2,2':6',2''-terpyridine (129 mg, 0,55 mmol) ont été dissous dans de l'éthanol absolu (24 mL). Après agitation à 90°C pendant 12 h, un précipité jaune est apparu, correspondant au $[Rh^{III}(tpy)Cl_3]$, qui a été séparé par filtration du mélange réactionnel chaud et lavé avec de l'éther diéthylique (188 mg, rendement de 77 %). RMN 1H (DMSO- d_6), 400 MHz, δ (ppm) : 9,28 (d ; $J = 5,2$ Hz ; 2H) ; 8,81 (d ; $J = 8$ Hz ; 2H) ; 8,77 (d ; $J = 7,6$ Hz ; 2H) ; 8,54 (t ; $J = 8$ Hz ; 1H) ; 8,38 (t ; $J = 7,6$ Hz ; 2H) ; 7,95 (t ; $J = 6,4$ Hz ; 2H). IR (cm^{-1}) : 3 069, 2 932, 1 598, 1 570, 1 472, 1 447, 1 396, 1 312, 1 252, 1 241, 1 184, 1 157, 1 136, 1 048, 1 026, 751, 668, 655. ESI-MS, mode positif m/z (%) : 405,87 (59) $[M - Cl]^+$, 463,83 (81) $[M + Na]^+$.

Synthèse du $[Rh^{III}(tpy)(CH_3CN)Cl_2](CF_3SO_3)$ (**Rh-tpy**)

Le $[Rh^{III}(tpy)Cl_3]$ (116 mg, 0,26 mmol) a été ajouté à une solution d'acétonitrile (232 mL) contenant du triflate d'argent $AgCF_3SO_3$ (209 mg, 0,81 mmol). Après agitation à 90°C pendant 20 h, le précipité blanc $AgCl$ formé a été filtré du mélange réactionnel chaud. Le filtrat jaune pâle résultant a été concentré jusqu'à 30 mL, donnant un précipité jaune de $[Rh^{III}(tpy)(CH_3CN)Cl_2](CF_3SO_3)$, qui a été filtré et lavé avec de l'éther diéthylique, permettant l'obtention d'une poudre jaune pâle. Le $[Rh^{III}(tpy)(CH_3CN)Cl_2](CF_3SO_3)$ a été recristallisé par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution d'acétonitrile comportant le complexe (80 mg, rendement de 51 %). RMN 1H (D_2O), 400 MHz, δ (ppm) : 9,06 (d ; $J = 5,6$ Hz ; 2H) ; 8,66 (d ; $J = 7,6$ Hz ; 2H) ; 8,59 (d ; $J = 7$ Hz ; 1H) ; 8,46 (t ; $J = 8$ Hz ; 2H) ; 8,02 (t ; $J = 7,6$ Hz ; 2H) ; 2,94 (s, 3H). IR (cm^{-1}) : 3 088, 2 930, 2 324, 1 604, 1 575, 1 479, 1 452, 1 403, 1 320, 1 258, 1 223, 1 139, 1 030, 773, 635. ESI-MS, mode positif m/z (%) : 446,95 (100) $[M - CF_3SO_3]^+$, 405,93 (26) $[M - CF_3SO_3 - CH_3CN]^+$.

Synthèse du $Na_4[Ru((SO_3Ph)_2phen)_3]$ (**RuSPhphen**)

Ce complexe a été synthétisé selon une procédure adaptée de la littérature.⁶ La première étape a consisté en un mélange du $Ru^{III}Cl_3 \cdot 3H_2O$ (40,4 mg, 0,2 mmol) avec trois équivalents et demi de (1,10-phénanthroline-4,7-diyl)bis(benzènesulfonate) disodique (406 mg, 0,7 mmol) dans un mélange éthanol/eau 1:1 (volume total de 20 mL), puis le mélange réactionnel a été chauffé à reflux (100°C) sous argon pendant 5 h. La couleur du mélange est passée du noir à

l'orange. Le mélange a ensuite été refroidi pendant 20 minutes pour atteindre une température de 30°C, puis concentré à l'évaporateur rotatif afin d'atteindre un volume d'environ 3 mL. La solution résultante a été ajoutée goutte à goutte dans une solution d'acétone froide (35 mL) et un précipité orange s'est formé. Ce dernier a été récupéré par filtration sur fritté, lavé à l'acétone froid, puis séché sous vide une nuit. Le solide orange a été redissous dans 4 mL d'eau, puis à nouveau précipité par ajout d'éthanol froid. Le nouveau précipité orange a été filtré sur fritté, lavé à l'éthanol, puis à l'acétone. La poudre orange obtenue a été séchée sous vide pendant un jour, ce qui a permis d'obtenir le complexe $\text{Na}_4[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]$ (313 mg), avec un rendement de 95 %. RMN ^1H (D_2O), 400 MHz, δ (ppm) : 9,04 (d ; $J = 4,0$ Hz ; 2H) ; 8,28 (d ; $J = 4,0$ Hz ; 6H) ; 8,12 (s, 6H) ; 7,95 (m, 9H) ; 7,81 (s, 2H) ; 7,72 (m, 8H) ; 7,59 (d ; $J = 4,0$ Hz ; 6H) ; 7,55 – 7,50 (m, 2H) ; 7,43 (d ; $J = 8,0$ Hz ; 1H). ESI-MS, mode négatif m/z (%) : 531,89 (7,8) $[\text{M}-3\text{Na}]^3-$, 524,24 (9,5) $[\text{M}-4\text{Na}]^3-$, 392,92 (100) $[\text{M}-4\text{Na}]^4-$.

Synthèse des quantum dots de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH

La synthèse des nanocristaux de $\text{CuInZn}_x\text{S}_2/\text{ZnS}$ -GSH a été adaptée d'une procédure issue de la littérature.⁷ Les quantités à peser étant très faibles, une solution stock - où les quantités requises de certains réactifs ont été multipliées par 10 - comprenant les précurseurs de cuivre, d'indium et de zinc CuCl_2 (13,4 mg, 0,1 mmol), InCl_3 (155 mg, 0,7 mmol) et $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (22 mg, 0,1 mmol) a été préparée, afin de minimiser l'imprécision liée aux pesées. La concentration totale des cations devant être de 1,25 mM et la somme de leur quantité de matière étant de 0,9 mmol, les masses pesées ont été diluées dans un volume d'eau distillée de 720 mL, afin de finaliser la préparation de ladite solution stock. Pour revenir aux quantités de matière initialement voulues, un volume de 72 mL a donc été prélevé pour chaque synthèse (il y a eu pléthore de synthèses réalisées dû aux soucis de reproductibilité rencontrés pour la synthèse des QDs ; ici ces 72 mL correspondent à ce que j'appelle « solution fille » juste après). Du glutathion (276,6 mg, 0,9 mmol) a ensuite été ajouté dans chaque solution fille, provoquant la formation d'une suspension laiteuse. Le mélange a ensuite été basifié avec environ 2 mL d'une solution 1 M de NaOH, le tout sous barbotage d'argon, jusqu'à ce qu'il atteigne un pH de 8 - 9 et devienne transparent (contrôle au papier pH). Du liquide ionique $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ (0,9 mmol, 168 μL) a été ajouté. Le ballon a ensuite été connecté à un réfrigérant d'eau présent dans un micro-ondes Milestone StartSYNTH Microwave Synthesis Labstation, avec un contrôle de température infrarouge sans contact. 90 μL de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 M) ont rapidement été injectés avant de chauffer le tout dans les conditions de chauffage listées ci-après :

Programme de température :

(1) t.a. à 95°C, t = 1 min, $P_{\max} = 600$ W

(2) 95°C, t = 30 min, $P_{\max} = 600$ W

(3) Refroidissement à l'air libre, t = 1 h – 1 h 30 (jusqu'à ce que la température avoisine 30°C)

En chauffant, la solution jaune est devenue orange foncé. Pendant les 30 minutes de chauffage, une solution de 5 mL d'H₂O contenant 65,9 mg de Zn(OAc)₂•2H₂O (0,3 mmol) et 276,6 mg de glutathion (0,9 mmol) a été préparée, puis basifiée avec environ 2 mL d'une solution 1 M de NaOH, jusqu'à ce qu'elle atteigne un pH d'environ 8,0 (contrôle au papier pH). 22,8 mg de thiourée (0,3 mmol) ont ensuite été ajoutés à cette solution contenant le Zn(OAc)₂•2H₂O et le glutathion.

Pour la croissance d'une coquille, après que la température du milieu réactionnel initial soit redescendue sous 35°C, les 5 mL d'H₂O contenant le Zn(OAc)₂•2H₂O, le glutathion et la thiourée ont été injectés et la solution a de nouveau été chauffée au micro-ondes.

Programme de température :

(1) t.a. à 95°C, t = 1 min, $P_{\max} = 600$ W

(2) 95°C, t = 90 min, $P_{\max} = 600$ W

(3) Refroidissement à l'air libre, t = 1 h – 1 h 30 (jusqu'à ce que la température avoisine 30°C)

Après refroidissement à température ambiante, la solution a été stockée au réfrigérateur à 4°C toute la nuit. Le lendemain, la solution a été purifiée pour éliminer les produits de départ n'ayant pas réagi et les produits secondaires. Pour cela, la solution a d'abord été diluée dans le double de volume d'isopropanol (soit 154 mL), puis concentrée à 1 - 1,5 mL par filtration centrifuge (filtres Amicon Ultra-15, 30 kDa, préalablement préconditionnés avec de l'eau distillée), 8 minutes à 8 000 rpm. Le surnageant a été écarté puis le culot contenant les nanoparticules d'intérêt a été dissous dans 15 mL d'H₂O, puis 30 mL d'isopropanol. Une nouvelle centrifugation a été réalisée, encore à 8 000 rpm pendant 8 minutes. Le surnageant a été une fois de plus écarté, la fraction rouge a été recueillie et de l'eau distillée a été ajoutée pour atteindre un volume de 5 mL. Les échantillons ont été stockés au réfrigérateur à 4°C.

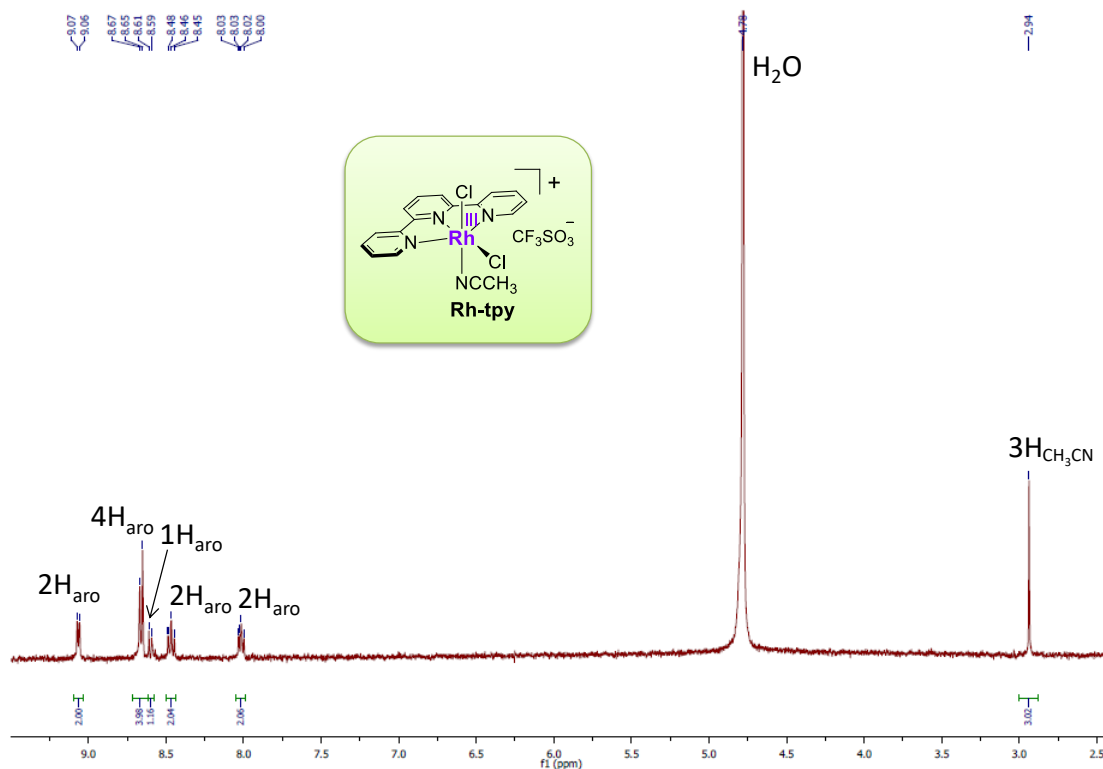
II.2. Données RMN ^1H 

Figure 1. Spectre RMN ^1H (400 MHz) du $[\text{Rh}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ dans le solvant D_2O .

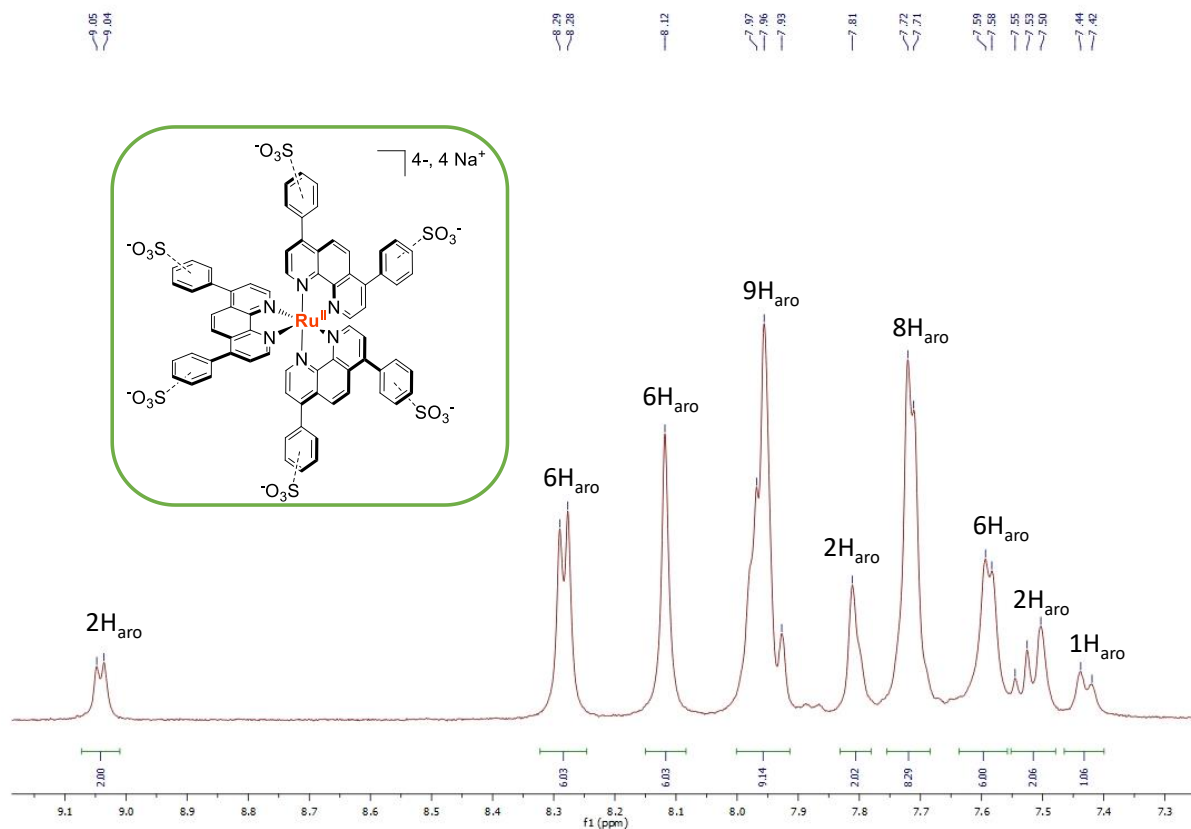


Figure 2. Spectre RMN ^1H (400 MHz) du $\text{Na}_4[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]$ dans le solvant D_2O .

II.3. Données de spectrométrie de masse

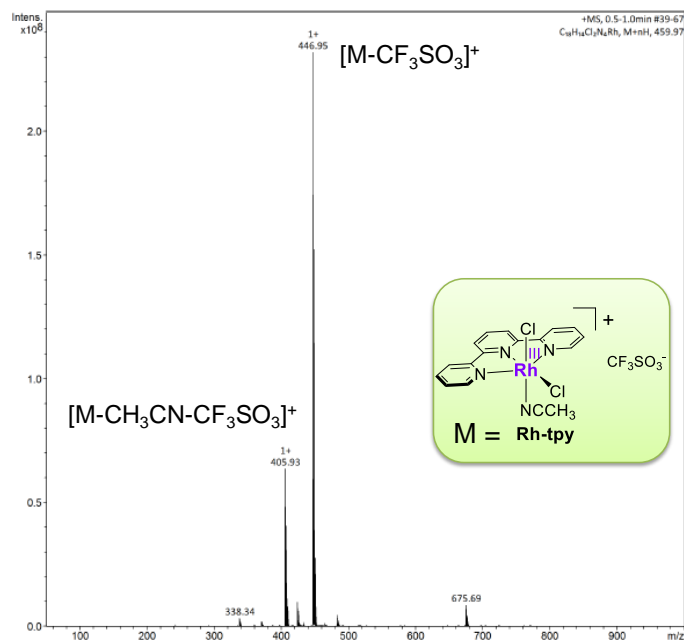


Figure 3. Spectre ESI-MS mode positif du $[\text{Rh}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ enregistré dans un mélange $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$.

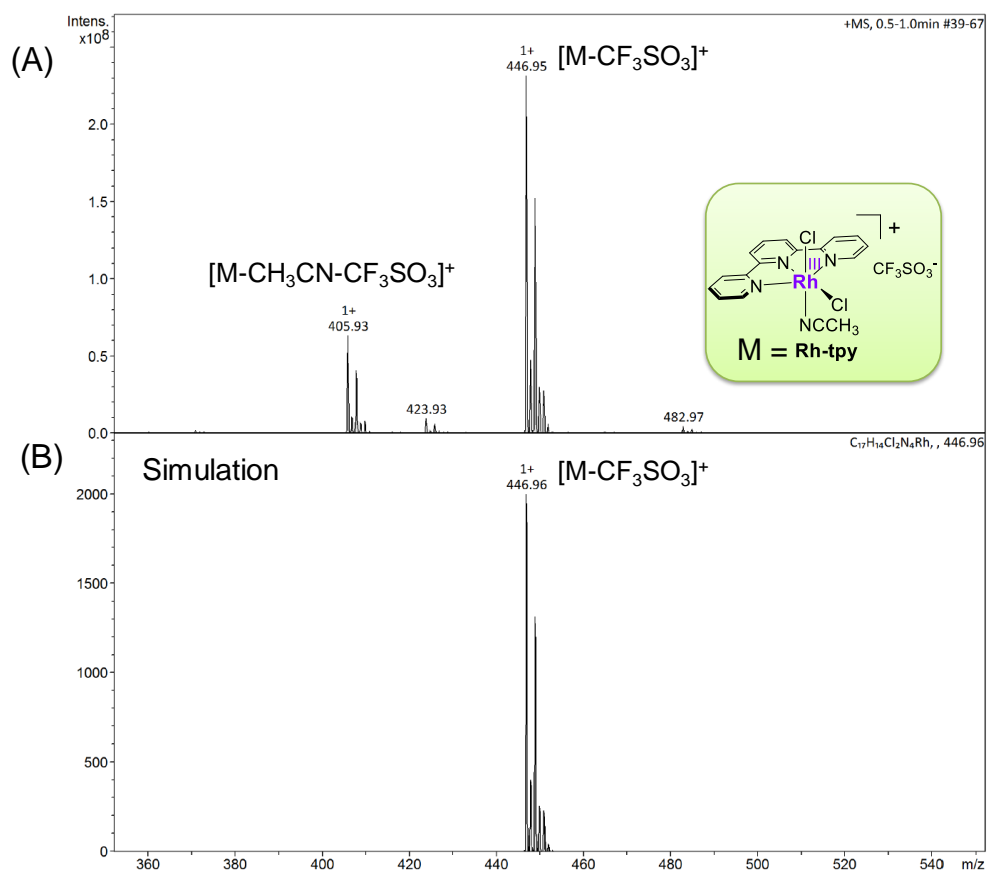


Figure 4. Spectre ESI-MS mode positif expérimental du $[\text{Rh}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (A) et simulation du principal massif isotopique à $m/z = 446,96$ correspondant au $[\text{Rh}(\text{tpy})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2]^+$ (B).

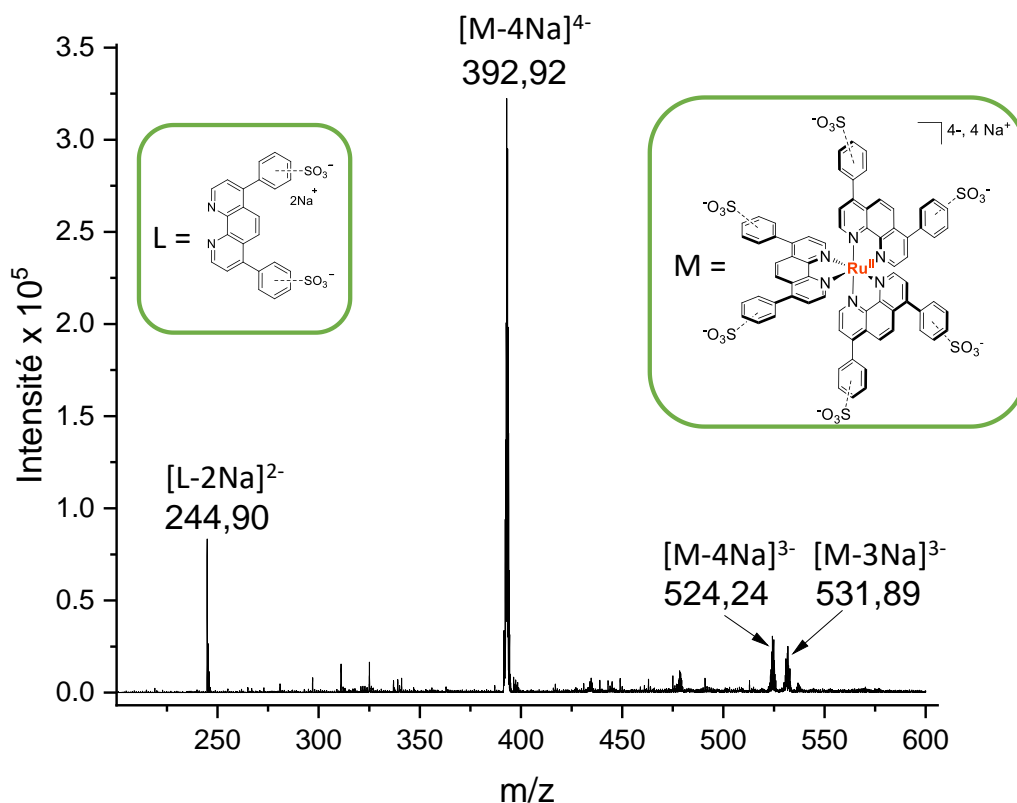


Figure 5. Spectre ESI-MS mode négatif du $\text{Na}_4[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]$ enregistré dans le solvant H_2O .

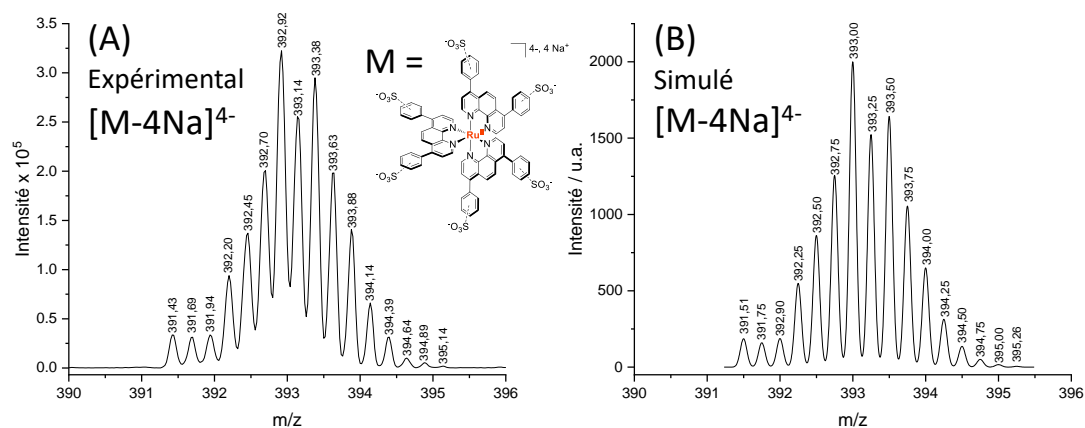


Figure 6. Spectre ESI-MS mode négatif expérimental du $\text{Na}_4[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]$ (A) et simulation du principal massif isotopique à $m/z = 392,92$ correspondant au $[\text{Ru}((\text{SO}_3\text{Ph})_2\text{phen})_3]^{4-}$ (B).

II.4. Détermination de la structure aux rayons X du $[Rh(tpy)(CH_3CN)Cl_2](CF_3SO_3)$

Des cristaux uniques jaune clair translucides en forme de prismes de $[Rh(tpy)(CH_3CN)Cl_2](CF_3SO_3)$ ont été obtenus par recristallisation *via* une diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution d'acétonitrile du complexe. Un cristal de dimension $0,16 \times 0,15 \times 0,07 \text{ mm}^3$ a été sélectionné et monté sur un support approprié sur un diffractomètre Xcalibur, Sapphire3. Le cristal a été maintenu à une température constante de $T = 150(1) \text{ K}$ pendant la collecte des données. La structure a été résolue avec le programme de résolution de structure ShelXS-97 (Sheldrick, 1990) en ayant recours à la méthode de résolution Intrinsic Phasing et en utilisant **Olex2** comme interface graphique.⁸ Le modèle a été réaffiné avec la version de XL n/a (Sheldrick, 2008), en utilisant la méthode de minimisation par les moindres carrés.

Tableau 1. Données de réaffinement cristallographique pour la structure du $[Rh(tpy)(CH_3CN)Cl_2](CF_3SO_3)$.

	$[Rh(tpy)(CH_3CN)Cl_2](CF_3SO_3)$
Référence CSD	2173038
Formule empirique	$C_{18}H_{14}Cl_2F_3N_4O_3RhS$
Poids de formule	597,20
Couleur, forme	Jaune, prisme
Taille du cristal, mm	$0,16 \times 0,15 \times 0,07$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P 1$
a , Å	8,6026(2)
b , Å	8,9644(2)
c , Å	14,5054(3)
α , deg.	106,371(2)
β , deg.	102,674(2)
γ , deg.	93,505(2)
V , Å ³	1038,04(4)
Z	2
T , K	150(1)
Type de rayonnement	Mo K_α
Longueur d'onde, Å	0,71073
ρ (calc), Mg/m ³	1,911
β mm ⁻¹	1,238
θ gamme, deg.	2,39 à 30,51
Réfl. collectées/uniques (R_{int})	25279/6335(0,0263)
Refl. observées avec $I_0 > 2\sigma(I_0)$	5731
Données/restrictions/paramètres	6335/0/345
GooF	1,063
$R1$	0,0250
$wR2$	0,0566

Tableau 2. Longueurs de liaison en Å pour le [Rh(tpy)(CH₃CN)Cl₂](CF₃SO₃).

Atome	Atome	Longueur	Atome	Atome	Longueur
Rh1	C11	2,3530(5)	C6	C7	1,388(2)
Rh1	C12	2,3067(4)	C7	C8	1,387(3)
Rh1	N1	2,0258(14)	C8	C9	1,380(3)
Rh1	N2	1,9386(14)	C9	C10	1,389(3)
Rh1	N3	2,0417(14)	C10	C11	1,475(3)
Rh1	N21	2,0220(14)	C11	C12	1,387(2)
N1	C1	1,336(2)	C12	C13	1,388(3)
N1	C5	1,367(2)	C13	C14	1,371(3)
N2	C6	1,343(2)	C14	C15	1,389(3)
N2	C10	1,341(2)	C21	C22	1,453(3)
N3	C11	1,361(2)	S1	O1	1,4371(15)
N3	C15	1,342(2)	S1	O2	1,4380(15)
N21	C21	1,133(2)	S1	O3	1,4404(15)
C1	C2	1,383(3)	S1	C1S	1,818(2)
C2	C3	1,375(3)	F1	C1S	1,332(2)
C3	C4	1,387(3)	F2	C1S	1,336(2)
C4	C5	1,383(2)	F3	C1S	1,333(2)
C5	C6	1,476(2)			

Tableau 3. Angles de liaison en ° pour le [Rh(tpy)(CH₃CN)Cl₂](CF₃SO₃).

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
Cl2	Rh1	Cl1	93,570(18)	C4	C5	C6	124,83(16)
N1	Rh1	Cl1	99,28(4)	N2	C6	C5	113,34(14)
N1	Rh1	Cl2	88,71(4)	N2	C6	C7	118,71(16)
N1	Rh1	N3	162,03(6)	C7	C6	C5	127,93(16)
N2	Rh1	Cl1	177,84(4)	C8	C7	C6	118,16(18)
N2	Rh1	Cl2	88,56(4)	C9	C8	C7	121,63(18)
N2	Rh1	N1	81,07(6)	C8	C9	C10	118,47(18)
N2	Rh1	N3	81,00(6)	N2	C10	C9	118,52(17)
N2	Rh1	N21	87,90(6)	N2	C10	C11	113,22(15)
N3	Rh1	Cl1	98,68(4)	C9	C10	C11	128,24(16)
N3	Rh1	Cl2	89,80(4)	N3	C11	C10	115,32(14)
N21	Rh1	Cl1	89,97(4)	N3	C11	C12	120,55(18)
N21	Rh1	Cl2	176,01(4)	C12	C11	C10	124,11(17)
N21	Rh1	N1	88,90(5)	C11	C12	C13	119,16(19)
N21	Rh1	N3	91,48(5)	C14	C13	C12	119,59(17)
C1	N1	Rh1	127,02(12)	C13	C14	C15	119,51(19)
C1	N1	C5	120,10(15)	N3	C15	C14	120,96(19)
C5	N1	Rh1	112,88(11)	N21	C21	C22	178,53(18)
C6	N2	Rh1	117,63(11)	O1	S1	O2	115,53(9)
C10	N2	Rh1	117,91(12)	O1	S1	O3	115,08(10)
C10	N2	C6	124,44(15)	O1	S1	C1S	103,09(10)
C11	N3	Rh1	112,48(11)	O2	S1	O3	114,62(10)
C15	N3	Rh1	127,32(13)	O2	S1	C1S	103,01(9)
C15	N3	C11	120,19(15)	O3	S1	C1S	102,97(9)
C21	N21	Rh1	170,48(14)	F1	C1S	S1	112,08(14)
N1	C1	C2	121,27(18)	F1	C1S	F2	107,29(17)
C3	C2	C1	119,06(18)	F1	C1S	F3	107,07(16)
C2	C3	C4	120,05(17)	F2	C1S	S1	111,61(13)
C5	C4	C3	118,67(18)	F3	C1S	S1	111,49(14)
N1	C5	C4	120,60(16)	F3	C1S	F2	107,01(16)
N1	C5	C6	114,54(14)				

Tableau 4. Angles de torsion en ° pour le [Rh(tpy)(CH₃CN)Cl₂](CF₃SO₃).

Atome	Atome	Atome	Atome	Angle/°
Rh1	N1	C1	C2	-177,09(14)
Rh1	N1	C5	C4	174,54(13)
Rh1	N1	C5	C6	-7,48(17)
Rh1	N2	C6	C5	1,89(18)
Rh1	N2	C6	C7	-179,29(12)
Rh1	N2	C10	C9	-178,44(12)
Rh1	N2	C10	C11	3,01(18)
Rh1	N3	C11	C10	-0,30(17)
Rh1	N3	C11	C12	-179,15(13)
Rh1	N3	C15	C14	179,05(12)
Rh1	N21	C21	C22	116(7)
Cl1	Rh1	N1	C1	8,79(15)
Cl1	Rh1	N1	C5	-171,21(10)
Cl1	Rh1	N2	C6	94,7(12)
Cl1	Rh1	N2	C10	-84,2(12)
Cl1	Rh1	N3	C11	179,29(10)
Cl1	Rh1	N3	C15	-1,44(14)
Cl1	Rh1	N21	C21	169,0(8)
Cl2	Rh1	N1	C1	-84,61(15)
Cl2	Rh1	N1	C5	95,38(11)
Cl2	Rh1	N2	C6	-93,58(12)
Cl2	Rh1	N2	C10	87,50(12)
Cl2	Rh1	N3	C11	-87,13(11)
Cl2	Rh1	N3	C15	92,14(14)
Cl2	Rh1	N21	C21	16,4(13)
N1	Rh1	N2	C6	-4,66(12)
N1	Rh1	N2	C10	176,42(12)
N1	Rh1	N3	C11	-1,9(2)
N1	Rh1	N3	C15	177,34(16)
N1	Rh1	N21	C21	69,8(8)
N1	C1	C2	C3	1,6(3)
N1	C5	C6	N2	3,9(2)
N1	C5	C6	C7	-174,78(16)
N2	Rh1	N1	C1	-173,36(15)

N2	Rh1	N1	C5	6,63(11)
N2	Rh1	N3	C11	1,45(11)
N2	Rh1	N3	C15	-179,28(15)
N2	Rh1	N21	C21	-11,3(8)
N2	C6	C7	C8	-1,5(2)
N2	C10	C11	N3	-1,7(2)
N2	C10	C11	C12	177,13(16)
N3	Rh1	N1	C1	-169,98(16)
N3	Rh1	N1	C5	10,0(2)
N3	Rh1	N2	C6	176,39(12)
N3	Rh1	N2	C10	-2,53(12)
N3	Rh1	N21	C21	-92,3(8)
N3	C11	C12	C13	-0,1(3)
N21	Rh1	N1	C1	98,59(15)
N21	Rh1	N1	C5	-81,42(11)
N21	Rh1	N2	C6	84,56(12)
N21	Rh1	N2	C10	-94,36(12)
N21	Rh1	N3	C11	89,09(11)
N21	Rh1	N3	C15	-91,64(14)
C1	N1	C5	C4	-5,5(2)
C1	N1	C5	C6	172,51(15)
C1	C2	C3	C4	-3,6(3)
C2	C3	C4	C5	1,1(3)
C3	C4	C5	N1	3,4(3)
C3	C4	C5	C6	-174,35(16)
C4	C5	C6	N2	-178,21(16)
C4	C5	C6	C7	3,1(3)
C5	N1	C1	C2	2,9(3)
C5	C6	C7	C8	177,12(16)
C6	N2	C10	C9	2,7(2)
C6	N2	C10	C11	-175,83(14)
C6	C7	C8	C9	1,2(3)
C7	C8	C9	C10	1,1(3)
C8	C9	C10	N2	-2,9(3)
C8	C9	C10	C11	175,36(17)
C9	C10	C11	N3	179,94(16)

C9	C10	C11	C12	-1,3(3)
C10	N2	C6	C5	-179,27(14)
C10	N2	C6	C7	-0,5(2)
C10	C11	C12	C13	-178,82(16)
C11	N3	C15	C14	-1,7(2)
C11	C12	C13	C14	-1,2(3)
C12	C13	C14	C15	1,0(3)
C13	C14	C15	N3	0,5(3)
C15	N3	C11	C10	-179,63(14)
C15	N3	C11	C12	1,5(2)
O1	S1	C1S	F1	61,60(16)
O1	S1	C1S	F2	-178,03(14)
O1	S1	C1S	F3	-58,41(16)
O2	S1	C1S	F1	-177,88(14)
O2	S1	C1S	F2	-57,51(16)
O2	S1	C1S	F3	62,11(16)
O3	S1	C1S	F1	-58,41(17)
O3	S1	C1S	F2	61,96(17)
O3	S1	C1S	F3	-178,42(15)

III. Production de dihydrogène

III.1. Procédure générale pour la génération photocatalytique de dihydrogène (divers pH)

Un réacteur en verre de fabrication artisanale d'un diamètre de 2 cm fusionné avec un ballon à fond rond (volume total de 204 mL) a été chargé avec un agitateur magnétique (volume < 0,1 mL) et 5 mL d'une solution aqueuse (volume mort au-dessus de la solution de 199 mL) contenant le photosensibilisateur et le catalyseur approprié tel que défini pour chaque série d'expériences. Dans le cas des photosensibilisateurs moléculaires (**Rubpy** et **RuSPhphen**), ces derniers ont été pesés sous forme solide et versés dans une fiole graduée de 5 mL afin d'obtenir une solution mère d'une concentration donnée de **Rubpy** ou de **RuSPhphen**. De la même manière, des solutions mère des différents catalyseurs d'une concentration donnée ont été préparées dans de l'eau Milli-Q ou un tampon acétate aqueux 1 M (à divers pH 4,0, 4,5 et 4,8) et ont été ajoutés dans la fiole graduée de 5 mL contenant le **Rubpy** ou le **RuSPhphen** afin d'obtenir les concentrations en catalyseur désirées. Après avoir complété

le volume à 5 mL avec de l'eau Milli-Q ou du tampon acétate aqueux à 1 M, la concentration en **Rubpy** ou en **RuSPhphen** a été vérifiée par UV-Vis. en utilisant une cuvette de 1 mm de trajet optique, à 452 nm pour le **Rubpy** ($\epsilon = 14\,600\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) et à 462 nm pour le **RuSPhphen** ($\epsilon = 29\,300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Dans le cas où les photosensibilisateurs étaient des QDs, la procédure était sensiblement différente. Les QDs se présentaient sous la forme de solutions mère aqueuses contenant une dispersion fine de ces derniers. Pour les expériences de photocatalyse, un volume donné a été prélevé de la solution mère de QDs et injecté dans une fiole graduée de 5 mL de telle sorte que la concentration des QDs soit de 110 μM . La concentration des QDs a été vérifiée par UV-Vis. en utilisant une cuvette de 1 mm de trajet optique à 400 nm ($\epsilon = 22\,600\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Un volume donné de solution aqueuse contenant les catalyseurs a été ensuite ajouté à la fiole contenant les QDs, puis complété à 5 mL avec de l'eau Milli-Q. Il convient de noter que le photosensibilisateur et le catalyseur étaient parfaitement solubles en solution. Le réacteur en verre a été bouché avec un septum en caoutchouc, et la solution a été dégazée pendant environ 30 minutes par barbotage d'argon.

Pour une solution aqueuse à pH 4,0, l'acide ascorbique (H_2A , 484,3 mg, 0,55 M) et l'ascorbate de sodium (NaHA , 545 mg, 0,55 M) ont été rapidement ajoutés (après retrait du septum) à la solution préalablement dégazée sous argon pour obtenir une concentration totale de 1,1 M, puis le septum a été remis avec célérité sur le réacteur en verre. Ce dernier a été recouvert d'une feuille d'aluminium pour protéger la solution de la lumière, après que du ruban adhésif ait été ajouté pour combler l'espace entre le septum et le verre, et la solution a de nouveau été dégazée pendant 15 minutes supplémentaires.

Lors des expériences à pH 4,5, la procédure était la même que celle à pH 4,0 sauf qu'une solution aqueuse de tampon acétate 1 M à pH 4,5 a été préparée en mélangeant de l'acide acétique (AcOH , 0,183 mL, 0,64 M) et de l'acétate de sodium (NaOAc , 0,148 g, 0,36 M) dans de l'eau. Le pH a été ajusté à 4,5 en ajoutant des quantités appropriées de NaOH ou de HCl . 25 mg (0,0286 M) d'acide ascorbique (H_2A) et 71 mg (0,0714 M) d'ascorbate de sodium (NaHA) ont été rapidement ajoutés (après retrait du septum) à la solution préalablement dégazée à l'argon pour obtenir une concentration totale de 0,1 M.

Lors des expériences à pH 5,0 avec les QDs, la procédure était aussi la même que celle à pH 4,0, sauf que 49 mg (0,056 M) d'acide ascorbique (H_2A) et 440 mg (0,444 M) d'ascorbate de sodium (NaHA) ont été rapidement ajoutés (après retrait du septum) à la solution d'eau préalablement dégazée à l'argon pour obtenir une concentration totale de 0,5 M.

Une irradiation continue a été effectuée à 298 K sous agitation avec une lampe Xénon (150 W, Hamamatsu L8253, type LC8-03), équipée d'un filtre à large bande de 400 - 700 nm qui a été placé à 4 cm de l'échantillon. La puissance d'irradiation reçue par l'échantillon ($P = 108,5 \text{ mW cm}^{-2}$) a été mesurée avec un spectromètre Avantes calibré AvaSpec-ULS2048CL-EVORS-UA, avec une fente de 20 μM , équipé d'un câble à fibre FC-UVIR400-1 et d'un correcteur Cosinus CC-UV/VIS/NIR-8MM.

La quantité de dihydrogène produit a été déterminée à partir d'une analyse du mélange gazeux dans le volume mort du réacteur (prélèvement de 100 μL de gaz) par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe Autosystem XL de Perkin Elmer, équipé d'une colonne à tamis moléculaire de 5 Å (température du four = 305 K) et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD)), qui utilise l'argon comme gaz porteur. Avant chaque expérience, un étalonnage GC/TCD a été effectué en utilisant deux échantillons de gaz de référence (1,045 % et 4,967 % de H_2 dans N_2). Le nombre de cycles catalytiques (TON) et la fréquence de cycles catalytiques (TOF) pour la production de H_2 ont été déterminés comme décrit précédemment^{1,9} et détaillé plus bas.

Tableau 5. Concentrations et masses correspondantes pour une solution aqueuse de 5 mL d'acide ascorbique (H_2A) et d'ascorbate de sodium (NaHA) à différents pH avec des concentrations totales $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ de 1,1^a, 0,1^b et 0,5 M^c en considérant un pKA de 4,1 pour le couple $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$.

pH	NaHA	H_2A
4,0 ^a	0,487 M (482 mg)	0,613 M (540 mg)
4,0 ^b	44,3 mM (44 mg)	55,7 mM (49 mg)
4,5 ^b	71,5 mM (71 mg)	28,5 mM (25 mg)
4,8 ^b	83,4 mM (83 mg)	16,6 mM (15 mg)
5,0 ^c	444 mM (440 mg)	56,0 mM (49 mg)

III.2. Détermination du nombre de cycles catalytiques (TON)

Le nombre de moles (n_{H_2}) et le volume (V_{H_2}) de dihydrogène produit a été calculé grâce aux équations 1 et 2 suivantes :

$$n_{\text{H}_2} (\text{mol}) = \frac{\text{Aire du pic détecté}}{\text{Aire du pic d'étalonnage}} \times 0,01045 \times \frac{\text{Volume mort [L]}}{24,5 [\text{L mol}^{-1}]} \quad (1)$$

$$V_{\text{H}_2} (\text{L}) = \frac{\text{Aire du pic détecté}}{\text{Aire du pic d'étalonnage}} \times 0,01045 \times \text{Volume mort [L]} \quad (2)$$

où 0,01045 est le pourcentage de référence de H₂ dans N₂ (correspondant à 1,045 % de H₂ dans du N₂) qui est lié à l'aire du pic d'étalonnage, 24,5 L mol⁻¹ est le volume molaire d'un gaz parfait à la température de 298,15 K et à une pression de 101 325 Pa.

Le nombre de cycles catalytiques par mole de catalyseur (TON_{Cat}) a été calculé selon l'équation 3 suivante :

$$TON_{Cat} = \frac{n_{H_2}}{n_{Cat}} \quad (3)$$

où n_{H_2} est le nombre de moles de dihydrogène produit et n_{Cat} est le nombre de moles de catalyseur initialement présent dans la solution. Il est considéré qu'une mole de catalyseur donne une mole de H₂. Le nombre de cycles catalytiques par mole de photosensibilisateur (TON_{PS}) a été calculé selon l'équation 4 suivante :

$$TON_{PS} = \frac{2 \times n_{H_2}}{n_{PS}} \quad (4)$$

où n_{PS} est le nombre de moles de photosensibilisateur initialement présent en solution. Il est considéré que deux moles de photosensibilisateur donnent une mole de H₂, car chaque PS ne donne qu'un électron à la fois au catalyseur.

En ce qui concerne les TOFs, à savoir la fréquence de cycles catalytiques, ils équivalent à la valeur de TON_{Cat} / h. Cette valeur est déterminée en traçant la tangente à l'instant t_0 de la courbe d'évolution des TON_{Cat} en fonction du temps. En d'autres termes, la pente de cette tangente correspond à la valeur de TOF_{Cat} à l'instant t_0 . C'est à cet instant que le régime du système photocatalytique est stationnaire et qu'*a priori*, aucun des trois composants du système n'est dégradé.

III.3. Test d'empoisonnement au mercure pour les expériences photocatalytiques

Les métaux colloïdaux peuvent être catalytiquement actifs pour la réduction des protons en dihydrogène.¹⁰ Pour exclure la formation de telles particules qui pourraient résulter de la décomposition des catalyseurs moléculaires comportant divers métaux employés au cours de la photocatalyse, des tests d'empoisonnement au mercure ont été effectués. Le mercure est connu pour former des amalgames avec les métaux colloïdaux ou pour s'adsorber sur les nanoparticules des catalyseurs métalliques.¹¹ Par ailleurs, l'empoisonnement au mercure a été antérieurement rapporté pour les colloïdes de cobalt¹² et de rhodium.^{10,13}

Une goutte de mercure a été ajoutée aux solutions aqueuses contenant les photosensibilisateurs et les catalyseurs étudiés à diverses concentrations et à pH 4,0, 4,5 ou 5,0.

Ces mélanges ont été agités et dégazés par bullage d'argon pendant 30 min dans un réacteur en verre bouché par un septum. Le septum a ensuite été rapidement retiré et le mélange NaHA/H₂A (à 1,1, 0,1, ou 0,5 M selon les expériences) a été ajouté, puis le septum a été rapidement remis sur le réacteur en verre. Ce dernier a été recouvert d'une feuille d'aluminium pour protéger la solution de la lumière, après que du ruban adhésif ait été ajouté pour combler l'espace entre le septum et le verre. L'échantillon a ensuite été irradié sous agitation et la production de H₂ a été analysée dans les mêmes conditions que les expériences photocatalytiques classiques.

IV. Photophysique

IV.1. Spectroscopie d'émission

Tous les spectres d'émission ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre Fluoromax-4 (Horiba Scientific) à température ambiante avec une cuvette en quartz de 1 cm de trajet optique.

IV.2. Mesures de rendement quantique d'émission

Les mesures de rendement quantique d'émission ont été réalisées sur un spectrofluorimètre FLS-1000 (Edinburgh Instruments), équipé d'une sphère d'intégration à température ambiante avec une cuvette en quartz de 1 cm de trajet optique.

IV.3. Diagrammes de Stern-Volmer

Les expériences de Stern-Volmer ont été réalisées avec plusieurs solutions aqueuses dégazées (tampon acétate 1 M à pH 4,5 et pH 4,0) contenant du **Rubpy** (10 μM) ou du **RuSPhphen** (3,4 μM), respectivement, en présence de **Rh-tpy** ou de [Co^{II}(CR14)(H₂O)₂]²⁺ à différentes concentrations (0 ; 0,06 ; 0,08 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,3 mM) pour les piègeages oxydants, et du **RuSPhphen** (3,4 μM) en présence de DS NaHA/H₂A (0 ; 3,3 ; 7,7 ; 15,4 et 19,8 mM) pour le piègeage réducteur. Toutes ces solutions ont été préparées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon à l'intérieur de cellules de quartz (trajet optique = 1 × 1 cm²). Les expériences ont été réalisées avec du [Co^{II}(CR14)(H₂O)₂]²⁺ car nos précédentes études ont montré que lors de la photocatalyse, cette espèce est immédiatement générée suite à la réduction du [Co^{III}(CR14)(Cl)₂]⁺ par l'ascorbate HA⁻ ainsi qu'à travers l'échange de ligands chlorure avec le solvant.¹ Les solutions de [Co^{II}(CR14)(H₂O)₂]²⁺ ont été préparées en diluant une solution aqueuse de 0,5 mM de ce complexe contenant 0,1 M de NaClO₄ (pH 4,5), cette dernière ayant été obtenue suite à une électrolyse exhaustive à -0,20 V *vs* Ag/AgCl du [Co^{III}(CR14)(Cl)₂]⁺. Les décroissances d'émission (τ) de l'état excité des PSs (***PSs**) ont été enregistrées après excitation à 409 nm avec une diode laser pulsée picoseconde (PDL 800D PicoQuant, diode

laser : LDH-P-C-405) et en utilisant une détection de comptage de photons unique corrélée au temps (picoHarp 300). Les durées de vie des *PSs en l'absence (τ_0) et en présence de catalyseur ou de DS (τ), estimées à partir de la courbe de corrélation de décroissance de la luminescence du ***Rubpy** à 610 nm et du ***RuSPhphen** à 615 nm, ont été utilisées pour calculer la valeur τ_0 / τ permettant de tracer les diagrammes de Stern-Volmer. Les courbes de corrélation sont des fonctions multi-exponentielles de type $I_{ém}(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ (où $n = 1$ ou 2 ou 3) où $I_{ém}(t)$ est l'intensité de l'émission au cours du temps de la solution contenant le PS et le Cat (ou le PS et le DS) et τ_i est le temps de vie du déclin de luminescence avec A_i sa contribution en pourcentage.

Les durées de vie du ***Rubpy** et du ***RuSPhphen** seuls (τ_0) ont été déterminées dans l'eau dégazée à 620 ns et 4,0 μ s, respectivement. Les constantes cinétiques de piégeage oxydant du ***Rubpy** par le **Rh-tpy** et du ***RuSPhphen** par le $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ont été estimées, à pH 4,5, à $6,87 \times 10^8$ et $8,69 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement, et à $7,51 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,0 avec le **RuSPhphen**. La constante cinétique de piégeage oxydant du ***Rubpy** par le $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ a été estimée, à pH 4,5, à $1,37 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La constante cinétique de piégeage réducteur du ***RuSPhphen** par le DS HA^- a été déterminée comme étant de $9,41 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et de $5,04 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH 4,5 et 4,0, respectivement.

IV.4. Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde

Le mécanisme photocatalytique a été étudié par des expériences de photolyse avec des flashes laser nanoseconde qui ont été réalisées en excitant à 455 nm des solutions aqueuses dégazées : (i) de tampon acétate (1 M) à pH 4,5 contenant du **Rubpy** (100 μ M) et du mélange NaHA/H₂A (0,1 M), en présence ou en absence de **Rh-tpy** (200 μ M), (ii) de tampon acétate (1 M) à pH 4,5 contenant du **RuSPhphen** (50 μ M) et du mélange NaHA/H₂A (0,1 M), en présence ou en absence de $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (200 μ M), et (iii) à pH 4,0 contenant du **RuSPhphen** (50 μ M) et du mélange NaHA/H₂A (1,1 M), en présence ou en absence de $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (200 μ M). Les échantillons ont été préparés dans une boîte à gants sous une atmosphère d'argon à l'intérieur d'une cellule de quartz (trajet optique = $1 \times 1 \text{ cm}^2$). Les spectres d'absorption transitoire ont été enregistrés à l'aide d'un système LP 920K d'Edinburgh Instruments. L'excitation à 455 nm a été réalisée à partir du troisième harmonique d'un laser Nd:YAG Brilliant-Quantel à 6 Hz, équipé d'un OPO (Rainbow). Une lampe Xénon pulsée Xe900 a été utilisée comme source de sonde. Les photons ont été dispersés à l'aide d'un monochromateur, transcrits par un photomultiplicateur R928 (Hamamatsu) et enregistrés sur un oscilloscope TDS3012C (Tektronix). L'analyse de chaque longueur d'onde ainsi qu'une analyse globale des données d'absorption transitoire ont été réalisées à l'aide du logiciel Origin.

Références bibliographiques

- (1) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. Efficient Photocatalytic Hydrogen Production in Water Using a Cobalt(III) Tetraaza-Macrocyclic Catalyst: Electrochemical Generation of the Low-Valent Co(I) Species and Its Reactivity toward Proton Reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (40), 17544–17552. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1039/c3cp52641k>.
- (2) Sandroni, M.; Gueret, R.; Wegner, K. D.; Reiss, P.; Fortage, J.; Aldakov, D.; Collomb, M.-N. Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots as Efficient and Robust Photosensitizers in Combination with a Molecular Catalyst for Visible Light-Driven H₂ Production in Water. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (7), 1752–1761. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c8ee00120k>.
- (3) De Oliveira, I. M. F.; Moutet, J.-C.; Vlachopoulos, N. Poly(Pyrrole-2,2'-Bipyridyl Rhodium(III) Complexes) Modified Electrodes: Molecular Materials for Hydrogen Evolution and Electrocatalytic Hydrogenation. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *291* (1–2), 243–249. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87191-L](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(90)87191-L).
- (4) Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. Efficient Catalytic Decomposition of Formic Acid for the Selective Generation of H₂ and H/D Exchange with a Water-Soluble Rhodium Complex in Aqueous Solution. *ChemSusChem* **2008**, *1* (10), 827–834. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800147>.
- (5) Xiong, W. W.; Yang, G. H.; Wu, X. C.; Zhu, J. J. Aqueous Synthesis of Color-Tunable CuInS₂/ZnS Nanocrystals for the Detection of Human Interleukin 6. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (16), 8210–8216. <https://doi.org/10.1021/AM402328T>.
- (6) García-Fresnadillo, D.; Orellana, G. Interaction of Sulfonated Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with Surfactants Probed by Luminescence Spectroscopy. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84* (9), 2708–2730. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20010919\)84:9<2708::AID-HLCA2708>3.0.CO;2-M](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1522-2675(20010919)84:9<2708::AID-HLCA2708>3.0.CO;2-M).
- (7) Chen, T.; Xu, Y.; Wang, L.; Jiang, W.; Jiang, W.; Xie, Z. Room-Temperature Ionic-Liquid-Assisted Microwave Preparation of Tunable Photoluminescent Copper-Indium-Zinc-Sulfide Quantum Dots. *Chem. – A Eur. J.* **2018**, *24* (61), 16407–16417. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201803548>.

-
- (8) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- (9) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. [RhIII(Dmbpy)2Cl2]⁺ as a Highly Efficient Catalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Pure Water: Comparison with Other Rhodium Catalysts. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19* (2), 782–792. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/chem.201202555>.
- (10) Amouyal, E.; Koffi, P. Photochemical Production of Hydrogen from Water. *J. Photochem.* **1985**, *29* (1–2), 227–242. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(85\)87074-x](https://doi.org/10.1016/0047-2670(85)87074-x).
- (11) Anton, D. R.; Crabtree, R. H. Dibenzo[a,e]Cyclooctatetraene in a Proposed Test for Heterogeneity in Catalysts Formed from Soluble Platinum-Group Metal Complexes. *Organometallics* **1983**, *2* (7), 855–859. <https://doi.org/10.1021/om50001a013>.
- (12) Galan, B. R.; Reback, M. L.; Jain, A.; Appel, A. M.; Shaw, W. J. Electrocatalytic Oxidation of Formate with Nickel Diphosphine Dipeptide Complexes: Effect of Ligands Modified with Amino Acids. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (30), 5366–5371. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300751>.
- (13) Weddle, K. S.; Aiken, J. D.; Finke, R. G. Rh(0) Nanoclusters in Benzene Hydrogenation Catalysis: Kinetic and Mechanistic Evidence That a Putative [(C8H17)3NCH3]⁺[RhCl4]⁻ Ion-Pair Catalyst Is Actually a Distribution of Cl⁻ and [(C8H17)3NCH3]⁺ Stabilized Rh(0) Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (23), 5653–5666. <https://doi.org/10.1021/ja973045h>.

Résumé :

Ce manuscrit de thèse est consacré au développement de systèmes photocatalytiques moléculaires et hybrides (le mot hybride se référant ici à un système à la fois moléculaire et inorganique) pour la réduction photo-induite des protons en dihydrogène (H_2) en solution purement aqueuse. Les objectifs étaient d'identifier de nouveaux catalyseurs efficaces et robustes pour la production de H_2 , d'augmenter la stabilité et l'efficacité des photosensibilisateurs existants et enfin de tester de nouvelles combinaisons photosensibilisateur/catalyseur.

Un nouveau complexe de rhodium à ligand terpyridine ($[Rh(tpy)(CH_3CN)Cl_2]^+$) a d'abord été isolé puis caractérisé. Ce complexe a montré des performances intéressantes en tant que catalyseur pour la production de H_2 sous irradiation de lumière visible en présence du photosensibilisateur de référence, le complexe de ruthénium tris-bipyridine ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$) et d'ascorbate comme donneur d'électron sacrificiel.

Afin d'augmenter la stabilité des systèmes catalytiques utilisant le photosensibilisateur $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, ce dernier a été substitué par le complexe de ruthénium tris-diphényl sulfonate-phénanthroline hydrosoluble ($[Ru((SO_3Ph)_2phen)_3]^{4+}$), qui présente un coefficient d'absorption deux fois plus élevé et un état excité à plus longue durée de vie, tout en conservant des potentiels redox assez similaires. Combiné à un catalyseur de cobalt tétra-aza-macrocyclique ($[Co(CR14)Cl_2]^+$) et à l'ascorbate, ce photosensibilisateur s'est montré plus stable conduisant à une production de H_2 plus élevée lors de la photocatalyse par rapport au $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, avec près de 5 000 cycles catalytiques réalisés par molécule de catalyseur en 24 h d'irradiation.

La dernière partie de ce manuscrit décrit des systèmes hybrides associant des photosensibilisateurs inorganiques à base de nanocristaux semi-conducteurs de quantum dots sans cadmium de type $CuInS_2/ZnS$ à un catalyseur moléculaire. Afin d'accroître le rendement quantique d'émission des quantum dots de $CuInS_2/ZnS$, le cœur $CuInS_2$ de ces derniers a été dopé au zinc. Il a également été montré que ces quantum dots sont capables d'activer, en plus du catalyseur de cobalt tétra-aza-macrocyclique, d'autres familles de catalyseurs pour la production de H_2 , comme des complexes de rhodium à ligands polypyridinyle et un complexe de nickel à ligands phosphine.

Title: Molecular and hybrid systems for photocatalytic hydrogen production in water by combining rhodium or cobalt molecular catalysts with a ruthenium photosensitizer or cadmium-free quantum dots

Abstract:

This thesis is devoted to the development of molecular or hybrid (the word hybrid referring here to a system that is both molecular and inorganic) photocatalytic systems for the photo-induced reduction of protons to dihydrogen (H_2) in purely aqueous solution. The aims were to identify new efficient and robust catalysts for H_2 production, to increase the stability and efficiency of existing photosensitizers and finally to test new photosensitizer/catalyst combinations.

A new rhodium complex with a terpyridine ligand ($[Rh(tpy)(CH_3CN)Cl_2]^+$) was first isolated then characterized. This complex showed interesting performances as a catalyst for H_2 production under visible light irradiation in the presence of the benchmark photosensitizer, the ruthenium tris-bipyridine complex ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$) and ascorbate as a sacrificial electron donor.

In order to increase the stability of the catalytic systems using the photosensitizer $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, the latter was substituted by the water-soluble ruthenium tris-diphenyl sulfonate-phénanthroline complex ($[Ru((SO_3Ph)_2phen)_3]^{4+}$) which exhibits a twofold higher absorption coefficient and a longer lifetime of its excited state, while maintaining quite similar redox potentials. Combined with a tetra-aza-macrocyclic cobalt catalyst ($[Co(CR14)Cl_2]^+$) and the ascorbate, this photosensitizer was shown to be more stable leading to a higher H_2 production during photocatalysis compared to the $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, with nearly 5 000 catalytic cycles performed per catalyst molecule in 24 h of irradiation.

The last part of this manuscript describes hybrid systems combining inorganic photosensitizers based on semiconductor nanocrystals of cadmium-free $CuInS_2/ZnS$ quantum dots with a molecular catalyst. In order to increase the emission quantum yield of the $CuInS_2/ZnS$ quantum dots, the $CuInS_2$ core of the latter has been doped with zinc. It was also shown that these quantum dots are capable of activating, in addition to the tetra-aza-macrocyclic cobalt catalyst, other families of catalysts for H_2 production, such as rhodium complexes with polypyridinyl ligands and nickel complex with phosphine ligands.