Combustible solaire : caractérisation du mécanisme de transfert de charge dans des molécules photocatalytiques, vers la production de l'énergie par photosynthèse artificielle

Stéphanie Mendes Marinho

▶ **To cite this version:**

Stéphanie Mendes Marinho. Combustible solaire : caractérisation du mécanisme de transfert de charge dans des molécules photocatalytiques, vers la production de l'énergie par photosynthèse artificielle. Catalyse. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLS299 . tel-01760997

HAL Id: tel-01760997

https://theses.hal.science/tel-01760997

Submitted on 7 Apr 2018

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

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

NNT : 2017SACLS299

Combustible solaire : caractérisation du mécanisme de transfert de charges dans des molécules photocatalytiques, vers la production d'énergie par la photosynthèse artificielle

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris Sud

École doctorale n°571 sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat: Chimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 06 Octobre 2017, par

Stéphanie Mendes Marinho

Composition du Jury :

Anna Proust Professeure, Université Pierre et Marie Curie Paris 6 (- IPCM)	Rapporteur
Fabrice Odobel Professeur, Université de Nantes (- IMF)	Rapporteur
Oliver Wenger Professeur, Université de Bâle (Suisse)	Examinateur
Minh-Huong Ha-Thi Maitre de conférences, Université Paris-Sud (- ISMO)	Examinatrice
Hynd Remita Directrice de Recherche, Université Paris-Sud Statut (- LCP)	Présidente du jury
Ally Aukauloo Professeur, Université Paris-Sud (- LCI)	Directeur de thèse

Thèse de doctorat

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Titre : Combustible solaire : caractérisation du mécanisme de transfert de charges dans des molécules photocatalytiques, vers la production de l'énergie par la photosynthèse artificielle

Mots clés : Transition énergétique, photosynthèse artificielle, transfert électronique photo-induit

Résumé : Pour espérer la pérennité de notre espèce sur cette planète, il est indispensable de nous affranchir de la dépendance aux énergies fossiles polluantes. Cet important défi, que l'on appelle la transition énergétique, nous pousse à développer des sources d'énergie renouvelables qui ne produiraient pas de déchet polluant, seraient très efficaces et largement disponibles. D'importants efforts sont donc menés pour développer les technologies solaires, comme la photosynthèse artificielle qui cherche à imiter la photosynthèse naturelle des plantes. Elle vise à élaborer des systèmes synthétiques capables sous impulsion lumineuse de convertir et stocker l'énergie provenant du Soleil sous forme de combustibles. En effet, la photocatalyse de l'oxydation de l'eau permet d'extirper des électrons et des protons qui seront utilisés par un catalyseur afin de produire ces combustibles.

Dans la première partie de ce travail, deux nouveaux catalyseurs hétérogènes ont été développés pour cette réaction ; des polymères qui à eux seuls sont capables de réaliser la photocatalyse de l'oxydation de l'eau, et des nanoparticules d'oxydes métalliques.
Dans une seconde partie, une collaboration interdisciplinaire a permis de développer un montage d'absorption transitoire pompe-pompe-sonde nanoseconde afin de caractériser les mécanismes lors de l'accumulation de deux séparations de charge photo-induites. La conception des futurs systèmes développés pourra être améliorée grâce à ces informations.
Ainsi au cours de cette thèse nous avons tenté par deux approches de développer la photosynthèse artificielle, solution à haut potentiel encore sous-estimée au problème énergétique auquel notre société fait face.

Title: Solar fuel: characterization of the charge transfer process in photocatalytic systems, towards energy production by artificial photosynthesis

Keywords: Energy transition, artificial photosynthesis, photo-induced electron transfer

Abstract: In order to hope for the sustainability of Humans on Earth, it is essential to break our dependence on fossil fuels. Development of renewable energy sources is one of the major challenges for our societies, and this is called energy transition. Thus, important efforts are made to develop the solar technologies, as artificial photosynthesis which aims at mimicking the natural photosynthesis realized by plants. It consists in the elaboration of synthetic systems able to store the energy coming from the Sun into fuels. Indeed, the photocatalysis of water oxidation extirpates electrons and protons from water molecules which will be used to produce the solar fuels.
In the first part of this work, two new heterogeneous catalysts were developed for this reaction ; a polymer that is able on its own to realize the full water oxidation photocatalysis under visible light irradiation, and nanoparticles of metallic oxides.
In the second part, an interdisciplinary collaboration led to the development of a transient absorption nanosecond pump-pump-probe set-up that enables to characterize the transient species formed and to track down the pathways during the accumulation of two photo-induced charge separation reactions. The collected data will allow for improvement of the efficiency of future developed systems.
Thus, during this PhD we tried by two different approaches to increase the development of artificial photosynthesis; a solution of high potential to fix the energetic issue our society is facing to, that is still under-developed.

Remerciements

Cette thèse a été basée au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) de l'Université Paris-Sud, membre de l'Université Paris-Saclay. La majorité des travaux ont été réalisé au CEA Saclay, à l'Institut de Biologie Intégrative de la Cellule (I2BC), ainsi qu'à l'Institut des Sciences Moléculaire d'Orsay (ISMO), grâce à un financement IDEX Paris Saclay Axe Climat/Energie.

Je tiens donc à remercier Talal Malah directeur du LCI, Winfried Leibl chef du groupe photocatalyse et biohydrogène de l'I_2BC, ainsi que Thomas Pino chef de l'équipe C de l'ISMO, de m'avoir permis de travailler au sein de leurs laboratoires et pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter, aussi bien dans les démarches administratives que dans mes recherches scientifiques.
Je tiens également à remercier l'Université Paris Saclay pour son soutien financier, sans qui cette thèse n'aurait pas pu voir le jour.

Je tiens également à remercier la Professeure Anna Proust et le Professeur Fabrice Odobel d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et d'évaluer le travail que j'ai réalisé. Je remercie également le Professeur Oliver Wenger d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et de faire le déplacement depuis la Suisse. Egalement un grand merci à la Professeure Hynd Remita et à Minh-Huong Ha-Thi, pour leurs aides concernant les projets sur lesquels nous avons collaboré, ainsi que de faire partie de mon jury en tant qu'examinatrices.
Hynd tu es une véritable maman avec tes doctorants, et je suis ravie que tu m'aies accueillie comme une des tiennes, que ce soit pour discuter sciences ou lors des pauses spa des congrès. C'était une évidence que tu devais être la présidente de mon jury de thèse.
Minh et Thomas vous avez été très patients à m'expliquer et parfois me réexpliquer le principe de la manip double-pompe, je vous en remercie sincèrement, le travail a payé. Il a été très agréable de travailler à vos côtés, dans une ambiance décontractée et ouverte.
Je remercie également Anne Bleuzen pour son aide et sa collaboration sur le projet des ABP aux oxydes métalliques développé dans cette thèse, avec beaucoup de gentillesse tu as su m'expliquer la chimie que vous développez au sein de ton équipe.

Avant tout, cette thèse est l'histoire d'une rencontre, de ma rencontre avec l'homme au chapeau, le Professeur Ally Aukauloo, de notre vision commune de la Science et de notre volonté de réaliser une thèse sur des sujets qui nous tiennent à cœur. J'ai toujours pu compter sur Ally, il m'a fait confiance et m'a donné l'autonomie dont j'avais besoin; n'a jamais cessé de me pousser à faire plus et mieux, même lorsque ça aurait été plus simple (et moins douloureux) de laisser en l'état, et m'a traité en professionnelle responsable. Au –delà d'Ally, il y a toute une équipe soudée, entre le CEA et le LCI, sur laquelle j'ai pu compter pour mener mes expériences, essayer de repousser les limites de la compréhension. Je remercie tout particulièrement Winfried et Anna qui m'ont appris énormément de chose en photo-physique. Vous vous êtes occupés de moi comme si j'étais votre thésarde, toujours avec beaucoup de pédagogie et parfois nous avons eu des débats très intéressants. J'ai toujours pu compter sur vous, y compris à la fin pour corriger et relire ce manuscrit, vous n'avez pas compté vos efforts. J'ai beaucoup apprécié l'ambiance studieuse qui régne au CEA, mais aussi les discussions sur la country, les bébés chats aux pauses café, l'Italie ! Merci également à Sandra Andrianambinintsoa pour avoir réalisé certaines expériences pour moi, et à Philippe « from Philippines » d'avoir fait le relai pour les données et certaines manips au CEA. A toute l'équipe du

CEA je vous remercie, travailler et sociabiliser avec vous a été un plaisir !

Je pense aussi que Clémence mérite des éloges pour sa patience envers moi. Tu as été d'un soutient incommensurable durant ces trois ans. On a commencé ensemble, on s'est épaulé dans les hauts et les bas (les bas ont nécessité quelques pauses thé /cigarette tout de même) et je pense qu'on peut être très fières de finir ensemble. En tout cas j'ai trouvé en toi une amie fiable et toujours à l'écoute, et je suis très contente que tu aies été là, sans quoi j'aurai moins bien tenu le coup ! Je pense que nous serons amies bien au-delà de cette thèse, le rituel du footing hedbomadaire doit continuer (reprendre déjà) et je suis assez contente que l'on finisse ensemble. Bon je ne vais pas trop m'étendre, ce n'est pas mon style d'être sentimentale !

Je souhaite un bon courage à Tham et Philippe pour le reste de leurs thèses, mais avec des encadrants de qualité tels que Marie Sircoglou et Zakaria Halime je ne me fais pas de soucis. J'en profite pour les remercier pour les brain-stormings lors des réunions d'équipe, qui ont bien fait avancer les projets.

Je remercie tous ceux qui ont égayé mes journées passées au CEA, au LCI et à l'ISMO, par de bonnes blagues, où les pauses cafés soutien entre doctorants (Maëlle, Clem of course, « la petite » Marie, Guillaume, Linh..) et les permanents qui ont toujours été très cools et nous ont rassuré, expliqué avec patience. Les barbecues du LCI, les repas chez Régis, et puis les bières sur Paris avec vous vont me manquer. Je crois qu'on continuera les bières quand même ! Bonne chance aux doctorants en cours de thèse, n'ayez crainte ça ira même si ça sera tendu jusqu'au bout.
J'oublie certainement beaucoup de gens qui ont contribué à ma santé mentale (toute relative certes mais stable depuis trois ans), alors ne m'en veuillez pas.

Je pense que les équipes de caractérisation et d'analyses de l'ICMMO, et de MEB au CEA, méritent également ma reconnaissance pour leur aide précieuse et le temps passé sur mes échantillons. Tout comme Corinne Ruello, avec qui j'ai échangé des centaines de mails à chaque formalité administrative. Vous avez été très patiente malgré mon aversion pour la « paperasse ».

Je finis les remerciements « professionnels » par l'équipe de la DARI de l'Université Paris Sud. Merci à tous de m'avoir accueillie durant deux années et de m'avoir tant appris, et avec autant de patience. Une ambiance excellente règne dans le service Valorisation et j'espère que ça continuera comme ça. Merci à Eric le chef, un puit de culture, à Céline et Sandrine qui ont toujours répondu à mes questions bêtes, à l'équipe Europe, Eugénia et Eric, qui m'ont considéré comme l'une des leurs dès le début. Je garderai un souvenir impérissable d'Hélène, j'ai beaucoup appris en étant ta Padawane durant une année. Merci à Soizic et à Marie-Aude d'avoir été dures parfois avec moi, la rigueur fait plus avancer que la complaisance. Et je voudrais finir avec Nicolas Lecompte, je pense qu'il sait à quel point je l'apprécie, grâce à sa gentillesse et à sa manière douce de manager il m'a vraiment rallié au groupe. On a abordé des milliers de sujets ensemble, en toute confiance, aussi hétéroclites que possibles et j'espère que nous continuerons à aller déjeuner ensemble de temps en temps.

Je vais finir ces remerciements officiels, qui resteront à jamais lisibles par le tout-venant, par un grand merci pudique à mes proches. J'ai disparu durant trois ans et vous ne m'en avez pas tenu rigueur. Bon Moune tu m'as bien fait sentir que ta fille te manquait mais tu as toujours compris l'importance de mon travail. Tu t'es énormément impliqué pour la préparation du buffet de la soutenance, je ne pourrais jamais assez te remercier. Quant à mes amis qui étaient là avant et ceux que je me suis faits en cours, merci d'avoir répondu à mes appels désespérés pour faire un break, se changer les idées. J'ai pu compter sur vous pour décompresser et relativiser. Merci à ceux qui ont

pu venir, parfois de loin. C'était un jour très important pour moi, un rêve de gamine et je suis très fière de vous compter comme présent dans ma vie. Et puis pour finir, le meilleur pour la fin comme elle dirait, je remercie ma Qui-Quiche qui a encaissé mes fluctuations d'humeur. Tu m'as apporté tout le soutien dont j'avais besoin pour avancer malgré les contrariétés, les bas après les hauts, et finir cette thèse correctement. Tu as tenu ma maison debout, me permettant ainsi de continuer et de ne jamais faiblir dans mes recherches. Merci aussi de toujours me faire rigoler, même quand parfois ce n'est pas facile et que je suis têtue, de m'écouter réciter mes présentations orales alors que tu ne comprends rien en chimie à part « H_2O ». Cette thèse tu l'as soutenu avec brio alors tu mérites bien un petit bout de la satisfaction qui va avec. On m'a dit qu'un couple soit se séparait après une épreuve telle que la thèse, soit se mariait. Je ne prendrai ni l'un ni l'autre, mais on a de jolies plantes tout de même.

Sur ce, bonne lecture..

Abréviations

(FT)IR = Spectroscopie infra-rouge (à transformé de Fourrier)	**UV** = ultraviolets
PSII/I = Photosystèmes II/I	**PQ** = plastoquinone
NADPH = Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate	**e^-** = électron
ATP = Adénosine Triphosphate	**cal** = calorie
CDO = Centre de Dégagement de l'Oxygène	**mol** = mole (6,23 x 10^{23} atomes)
eV = électronvolt (1,602 × 10^{-19} joule)	**Bpy** = 2,2'-bipyridine
ΔG° = enthalpie libre de Gibbs d'une réaction	**Tpy** = 2,2′:6′,2″-Terpyridine
CSC = Capture et Stockage du Carbone	**h^+** = lacune électronique
HOMO/LUMO = orbitales moléculaires la plus haute en énergie occupée et la plus basse en énergie non-occupée	**V. B./C. B.** = bandes de valence et de conduction d'un matériau
C-Dots (@*g*-C_3N_4) = quantum nano-dots de carbone (greffés sur le *g*-C_3N_4)	**SHE/NHE/RHE** = électrode standard à hydrogène
WOC/OEC = catalyseur de l'oxydation de l'eau/ de la production de dioxygène	**M** = mol/L
***g*-C_3N_4** = nitrides de carbone graphitiques	**λ** = longueur d'onde
SCE/ERC = électrode de référence au calomel saturé	**PDPB** = poly 1,4-diphenylbutadiyne
PCET = transfert d'un électron couplé à un proton	**BME** = éther de méthyl de benzoïne
POM = polyoxométalate	**PDPB Ns** = PDPB nanostructuré
EDTA = Éthylène Diamine Tétra-Acétique	**hυ** = irradiation
TON/TOF = nombre maximum de conversions de molécules de substrat catalysées par site catalytique /et par seconde	**DFT** = Density Functionnal Theory
MET / MEB = microscopie électronique à transmission/ balayage	**E°** = potentiel standard d'une réaction
CP-CMP = polymère microporeux conjugué	**MO** = méthyl orange
BBL = benzimidazo-benzo-phénanthroline	**MeOH** = méthanol (CH_3OH)
CG-MS = chromatographie phase gazeuse (CG) couplée à la spectrométrie de masse (MS)	**DCM** = dichlorométhane
DCBQ = 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone	**G** = champ magnétique
RPE = Résonnance Paramagnétique Electronique	**m/z** = rapport masse sur charge
ITO = électrode d'oxydes d'indium-étain	**NP** = nanoparticule
FTO = électrode d'oxydes d'étain dopés au fluor	**SDS** = dodécylsulfate de sodium
HEC = catalyseur de la production de dihydrogène	**LED** = diode électroluminescente
(I)CCD = (Intensification) Charge Coupled Device (caméra)	**CNT** = nanotube de carbone
(A)BP = (analogue de) Bleu de Prusse	**k** = constante de vitesse de réaction
ε = coefficient d'extinction molaire	**ATG** = analyse thermogravimétriques
FRET = transfert d'énergie par résonance de Forster/ par fluorescence	**2D** = 2 dimensions
ABP/Co_3O_4@SiO_2 = ABP/Co_3O_4 formés dans les pores de la silice	***** = espèce excitée
DPA = système à 3 composants : donneur d'électrons/ photosensibilisateur/ accepteur d'électrons	**RT** = temps de rétention
PS/P = photosensibilisateur (chromophore)	**BET** = transfert électronique retour
MLCT = transfert de charges du métal vers le ligand	**RET** = transfert électronique inverse
D^+/D^{2+} = donneur d'électrons oxydé à un/ou à deux électrons	**Q_b** = plastoquinone B
A^-/A^{2-} = accepteur d'électrons réduit à un/ou à deux électrons	**H_2P** = porphyrine
P^+/P^- = chromophore oxydé/réduit à un électron	**TAA** = triarylamine
ADI/PDI/NDI = aromatique/pérylène/naphtalène diimide	**AQ** = anthraquinone

TCNQ = 7,7',8,8'-tétracyano-*p*-quinodiméthane	**OTA** = oligotriarylamine
dppe = 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane	**Im** = imidazole
Cp* = pentaméthylcyclopentadienyl	**Phen** = phénanthroline
ILCT = transfert de charges intra-ligand	**CO_2Et** = $CO_2(CH_2)(CH_3)$
DPV = voltamétrie pulse différentielle	**TC** = transfert de charges
(**TM**)**TTF** = (triméthyl)tétrathiafulvalène	**Me** = CH_3
pPDIp = phénanthroline-pérylène diimide-phénanthroline	**CV** = voltamétrie cyclique
DADS = spectre différentiel associé à un déclin temporel	**ACN** = acétonitrile
GINI = générateur d'impulsion numérique informatisé	**TBA** = tétrabutyl-ammonium
RMN = résonnance magnétique nucléaire	**Fc** = ferrocène
CCM = chromatographie sur couche mince	**ΔA** = absorption transitoire
HSQC = spectroscopie hétéronucléaire de cohérence quantique unique	**DMF** = N,N-diméthylformamide
1 **ppm** = déplacement chimique d'un signal de RMN à 300 Hz par rapport au TMS (triméthylsilane) avec une fréquence appliquée de 300 MHz	**DMSO** = diméthylsulfoxyde
OPO = oscillateur optique paramétrique	**eq.** = équivalent

Table des matières

Introduction.....11

I. Le pétrole comme source principale d'énergie: contexte socio-économique écologique...13

II. La transition énergétique : pourquoi et comment.....14

III. Les technologies solaires : le photovoltaïque et la photosynthèse artificielle.....16

IV. De la photosynthèse naturelle à la photosynthèse artificielle : conversion de l'énergie solaire en combustibles.....17

1) Le Photosystème II.....18

2) L'oxydation de l'eau et le cluster de Manganèse.....18

3) La photosynthèse artificielle : emmagasiner l'E solaire sous forme de combustibles.19

V. Les différents types de systèmes photocatalytiques et quelques exemples majeurs 22

1) La photocatalyse de l'oxydation de l'eau 23

2) Photocatalyse de la réduction des protons en dihydrogène.....29

3) Système complet de décomposition de l'eau 32

Chapitre 1 : Polymères conjugués comme photocatalyseurs pour l'oxydation de l'eau 36

I. Les polymères organiques semi-conducteurs pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau 38

1) Les polymères organiques pour la photocatalyse : état de l'art 38

2) Le PDPB : photocatalyse de la dégradation de substrats organiques 43

II. Mesure de l'efficacité pour la photo-oxydation de l'eau : l'électrode de Clark.....47

III. Le PDPB Ns pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation visible 48

1) Études des capacités photocatalytiques sous irradiation de lumière visible 48

2) Etudes du mécanisme de la réaction 53

3) Détermination du devenir des électrons et protons issus de l'oxydation de l'eau 57

4) Etude des propriétés du PDPB nanostructuré 61

5) Stabilité du PDPB Ns au cours des cycles photocatalytiques.....65

6) Couplage du PDPB Ns avec un catalyseur de la réduction des protons pour former un système photocatalytique complet de la décomposition de l'eau 70

IV. Conclusion et Perspectives 73

Chapitre 2 : Des analogues de Bleu de Prusse aux oxydes métalliques, catalyseurs de la photo-oxydation de l'eau 74

I. Les systèmes photocatalytiques de type Donneur-Photosensibilisateur-Accepteur.....76

II. Les analogues de Bleu de Prusse (ABP).....77

1) Le Bleu de Prusse et ses analogues.....77

2) Utilisation des ABP en (photo)catalyse : état de l'art.....78

3) Les systèmes étudiés pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau.....81

4) Conclusion sur les ABP pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau 92
III. Les oxydes métalliques formés à partir d'analogues de Bleu de Prusse dans une matrice de SiO_2 mésoporeuse 93
1) Etat de l'art : utilisation des oxydes métalliques en photocatalyse 93
2) Les systèmes étudiés : synthèse et caractérisation 94
3) Photocatalyse de l'oxydation de l'eau 97
IV. Conclusion 107

Chapitre 3 : Caractérisation de deux accumulations de charges par transferts électroniques photo-induits dans des dyades moléculaires 108
I. Principe d'un transfert électronique photo-induit 110
II. Les systèmes photocatalytiques artificielles 111
1) Les différents types de système photocatalytique 111
2) Les systèmes moléculaires de type D-P-A 112
3) Les transferts mono-électroniques dans des systèmes D-P-A avec le photosensibilisateur $[Ru(bpy)_3]\ X_2$ 114
III. Accumulation de 2 transferts mono-électroniques successifs photo-induits 116
1) Principe, difficultés et solutions proposées 116
2) État de l'art sur l'accumulation de transferts électroniques photo-induits 121
IV. Caractérisation de deux transferts électroniques successifs photo-induits accumulatifs par spectroscopie d'absorption transitoire 127
1) L'absorption transitoire pompe-pompe-sonde pour sonder les réactions associées à l'accumulation de séparations de charges photo-induites 127
2) Etude de systèmes moléculaires de type D-P-A où le donneur d'électrons est aussi un catalyseur de l'oxydation de l'eau : cas des complexes $[(R_2bpy)_2Ruphen\text{-}Im\text{-}Terpy\ Ru(bpy)X]$ 131
3) Etude d'un système D-P-A où le donneur d'électrons est une sous-unité redox active non catalytique : le complexe $[(bpy)_2Ru\text{-}phen\text{-}Im\text{-}(Me)_3TTF]$ 141
4) Etude du système Ru-NDI : dyade chromophore – accepteur d'électrons 150
V. Conclusion et perspectives 166
1) Amélioration du design des systèmes moléculaires photosynthétiques de type D-P-A par la compréhension des transferts électroniques photo-induits multiples nanosecondes séquentielles dans ces molécules 166
2) La spectroscopie d'absorption transitoire « pompe-pompe-sonde » nanoseconde : une technique de caractérisation qui permet d'étudier les séparations de charges multiples photo-induites séquentielles. 166

Conclusion générale et perspectives 170

Annexes 174
Chapitre 1 176
Chapitre 2 187
Chapitre 3 188

Introduction

I. Le pétrole comme source principale d'énergie: contexte socio-économique et environnemental

Alors même que nos besoins en énergie grandissent continuellement et auront doublés d'ici 2050,[1] l'énergie que nous consommons provient essentiellement des ressources fossiles dont le stock est limité et s'épuise. En effet, les réserves de pétrole, notre principale source énergétique actuelle, ont mis des milliers d'années à se former et nous les avons presque épuisées en un siècle d'exploitation intensive comme l'illustre la Figure 1.

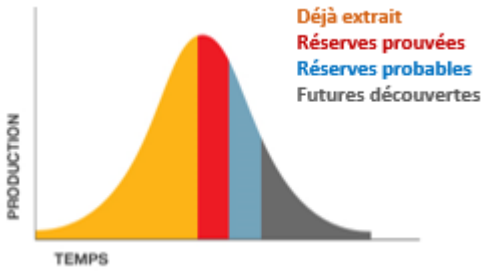


Figure 1 : *Evolution des ressources de pétrole mondiales*
(Source P. Brocorens, ASPO Association pour l'étude des pics de production du pétrole et du gaz naturel)

D'autre part, l'utilisation des ressources fossiles entraine des problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique, ainsi que des désastres géopolitiques (déplacements massifs de populations à cause des changements climatiques). Plus précisément, la consommation intensive des énergies fossiles conduit à l'émanation dans l'air et à l'accumulation dans l'atmosphère terrestre et dans les océans, de gaz à effet de serre tels que le CO_2 (Fig. 2), causant une augmentation de la pollution atmosphérique ainsi que des températures terrestres (Fig. 3), ce qui altère et met en péril notre écosystème ; et à terme la survie de l'être humain sur Terre.

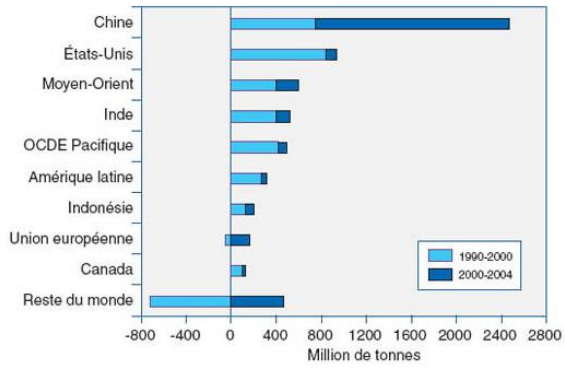


Figure 2 : *Croissance des émissions de CO_2 liées à la consommation d'énergies fossiles (Source World Energy Outlook 2006)*

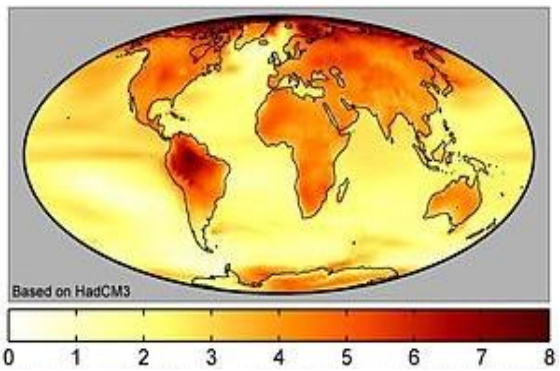


Figure 3 : *Prévision des hausses de températures pour 2070-2100 comparées à 1960-1970 (période préindustrielle) en °C (Source Wikipédia GIED SPM 2007)*

La COP 21 (21ème Conférence des Parties à la Convention de l'ONU sur le climat) qui a eu lieu à Paris fin 2015, a clairement fait état de ces problèmes et a sonné l'alerte à l'échelle internationale. Ainsi il est clair que notre modèle énergétique actuel n'est plus viable, et que celui-ci nous expose à une situation critique où la transition énergétique est inéluctable et l'Energie une source majeure de préoccupation pour tous les Etats.

[1] « World CoNsumption of Primary Energy by Energy Type and Selected Country Groups, 1980–2004 », Energy Information Administration, 31 Juillet 2006

II. La transition énergétique : pourquoi et comment

Afin de surmonter cette crise, il est donc indispensable de développer des sources d'énergie alternatives afin de réduire notre dépendance au pétrole ainsi que notre impact sur l'écosystème, ce que l'on appelle l'« empreinte carbone ». Pour cela, de nouvelles sources d'énergie sont considérées et développées depuis plus d'un siècle. La Figure 4 représente l'évolution des investissements européens dans les différentes sources énergétiques entre 2010 et 2011.

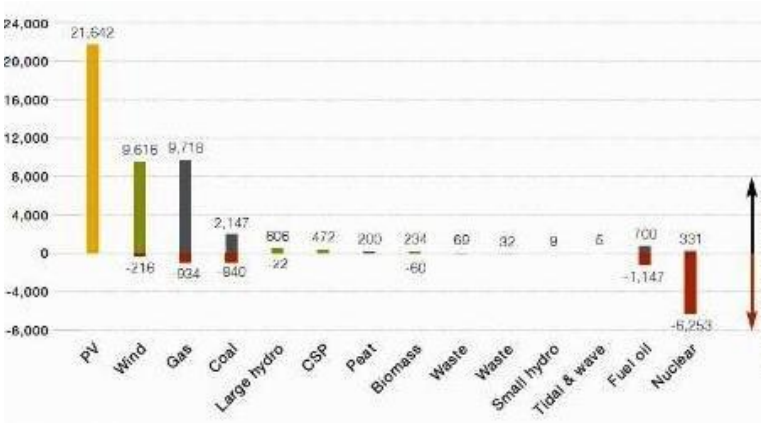


Figure 4 : *Évolution des capacités de production de différentes sources énergétiques en Europe entre 2010 et 2011 (en Mégawatts) (Source EPA, EWEA)*

L'énergie nucléaire par exemple, est au cœur de nombreuses recherches et est la principale source d'énergie non-fossile en France. Très efficace mais mettant en jeux des énergies colossales difficiles à maîtriser ; elle présente de nombreux désavantages, notamment le recyclage des déchets radioactifs et la sensibilité des sites de production, dont un mauvais entretien ou une exposition à des évènements naturels imprévisibles peuvent engendrer une catastrophe écologique mondiale. Les sites nucléaires représentent également des cibles potentielles pour des attaques cybercriminelles dans un contexte de tension sécuritaire inquiétant. De plus, la technologie du démantèlement des centrales nucléaires arrivées au terme de leurs cycles de vie n'est pas assez bien maitrisée, laissant beaucoup d'incertitudes sur l'avenir des centrales déjà en fonctionnement. C'est pourquoi, pour la transition énergétique sont plutôt favorisées les énergies dites propres et renouvelables, comme les énergies éoliennes, géothermiques, hydrauliques ou solaires, qui utilisent l'énergie provenant des forces naturelles pour produire une énergie dont l'empreinte carbone est nulle ou très faible. La vocation de la transition énergétique est de mettre en place un nouveau système énergétique durable, et privilégie donc les énergies renouvelables inépuisables.

L'énergie solaire pourrait être la solution à long terme pour fournir à l'Humanité une énergie propre et durable. En effet, l'irradiation solaire arrivant sur Terre est infinie temporellement à l'échelle de l'être humain et sa disponibilité spatiale est quasi-totale sur le Globe. De plus, c'est une source énergétique très abondante dont l'impact carbone est nul, témoignant que son exploitation est sans effet néfaste pour notre écosystème.

La figure 5 représente l'intensité des rayonnements solaires reçus sur Terre en fonction de leurs longueurs d'onde. La partie la plus intense de l'irradiation solaire reçue, que l'on appelle la zone visible, se trouve entre 400 nm à 800 nm et représente plus de la moitié du spectre solaire. L'autre moitié est constituée des rayonnements ultra-violets (UV) de moins de 400 nm et de la partie infra-rouge au-delà de 800 nm. Les rayonnements UV ne représentent que 4 % du total de l'énergie solaire reçue sur Terre. Quant aux photons de longueurs d'onde dans l'infra-rouge (IR) ils ne sont que peu énergétiques.

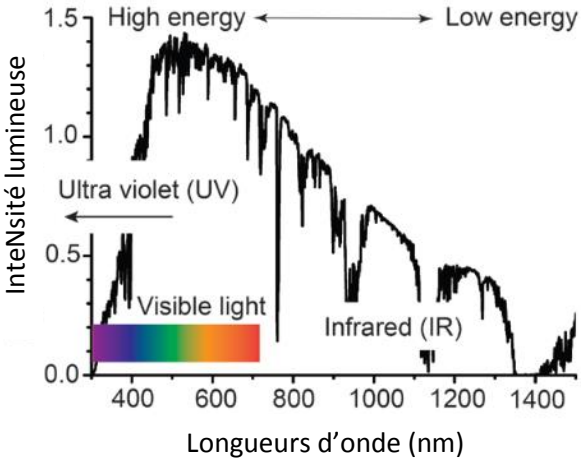


Figure 5 : *Intensité de la lumière solaire qui atteint la Terre en fonction de la longueur d'onde de l'irradiation (source : http://www.groenegrondstoffen.nl/downloads/Boekjes/19ArtificialPhotosynthesis.pdf)*

Plusieurs problématiques sont tout de même à prendre en considération, telles que l'intermittence du rayonnement solaire. En effet l'ensoleillement et sa durée peuvent être très variables selon les périodes de l'année et les zones géographiques. L'exploitation de l'énergie solaire nécessite donc de prendre en compte une distribution énergétique locale avec un stockage efficace permettant de répondre en temps réel et sans discontinuité aux besoins.

III. Les technologies solaires : le photovoltaïque et la photosynthèse artificielle

L'énergie solaire est considérée comme la source d'énergie renouvelable à notre disposition ayant le plus de potentiel, et d'importants efforts sont menés pour développer l'efficacité des technologies solaires comme le photovoltaïque et la photosynthèse artificielle.[2] En effet, avec une conversion de 10 % de rendement de l'énergie solaire sur 1 % de la surface de la Terre, l'apport énergétique reçu suffirait à répondre à la demande mondiale annuelle en énergie.
Malheureusement, si les technologies solaires, sont actuellement peu développées ce n'est pas car elles sont peu présentes ou difficiles à atteindre, mais plutôt parce que les moyens de recueillir l'énergie, de la convertir et de la stocker sont encore peu performants et freinent leurs développements.

Le photovoltaïque est une façon de récupérer cette énergie abondamment reçue du Soleil et de la transformer en énergie électrique utilisable par l'être humain grâce à ce que l'on appelle des panneaux solaires. Cette technologie repose sur l'effet photovoltaïque qui permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité, par le biais de la production et du transport de charges électriques positives et négatives dans un matériau semi-conducteur sous l'effet de la lumière.
Comme nous pouvons le voir dans la Figure 6, dans ce matériau il y a deux parties, l'une présentant un excès d'électrons, dite dopée de type n, et l'autre un déficit en électrons, dite dopée de type p. Un panneau solaire consiste en la mise en contact de ces deux matériaux, créant une diffusion des électrons en excès du matériau n vers le matériau p. La zone dopée n devient alors chargée positivement, et la zone dopée p chargée négativement, ce qui crée un champ électrique entre elles. Par ajout de contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Ainsi lorsque la jonction est éclairée, les photons solaires transfèrent leur énergie aux matériaux, créant des paires électrons-trous et donc un courant électrique.

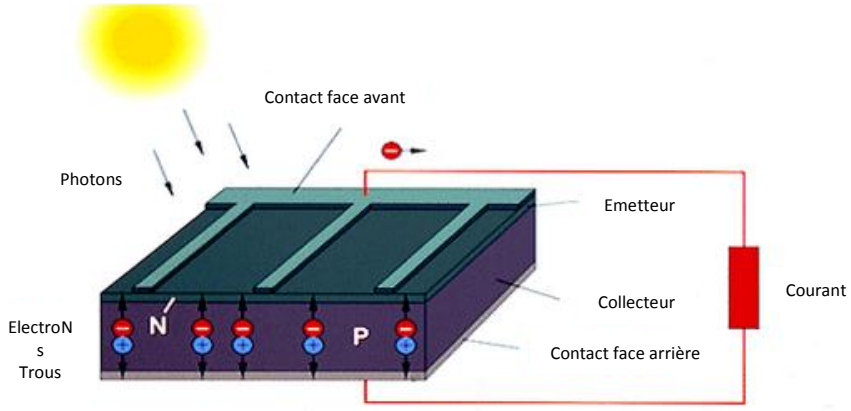


Figure 6 : *Schéma d'un panneau photovoltaïque (Source* www.photovoltaique-energie.fr*)*

Malheureusement, bien que cette technologie du photovoltaïque ait fortement évolué ces dernières années, atteignant actuellement des rendements moyens de conversion pour les panneaux solaires aux alentours des 20 %, son développement se heurte aux quantités d'énergie à stocker qui sont très importantes.

[2] J. Barber, *Chem. Soc. Rev.,* **2009**, *38*, 185

En parallèle du photovoltaïque, les chercheurs ont également développé l'autre technologie solaire qui est la photosynthèse artificielle. Ils se sont Inspirés de la Nature et plus particulièrement du processus qui permet aux plantes de convertir l'énergie solaire qu'elles reçoivent en une énergie chimique pour leur croissance : la photosynthèse naturelle. Ainsi la photosynthèse artificielle tend à créer des assemblages synthétiques qui imitent les réactions ayant lieu durant la photosynthèse naturelle, et ce dans l'idée de produire des combustibles. Un combustible est une molécule qui concentre beaucoup d'énergie, énergie qui est stockée de manière chimique. Cette énergie doit pouvoir être libérée à la demande en fonction des besoins.[3]

IV. De la photosynthèse naturelle à la photosynthèse artificielle : conversion de l'énergie solaire en combustibles

La photosynthèse naturelle est le processus bioénergétique qui permet aux plantes, aux algues et à certaines bactéries, de synthétiser de la matière organique en utilisant la lumière du Soleil comme source énergétique, et l'H_2O et le CO_2 comme substrats. Cela leur permet de vivre et de se développer en convertissant l'énergie solaire en énergie chimique, sous la forme de composés carbonés riches en énergie tels que les sucres (Fig. 7).[4]

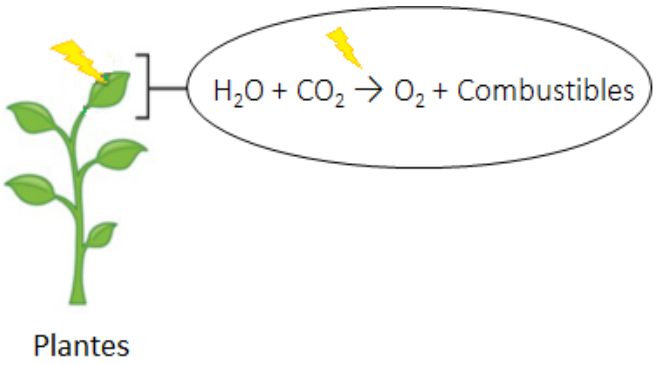


Figure 7 : *Schéma de la photosynthèse naturelle au niveau des feuilles des plantes*

Ces processus ont lieu au niveau du Photosystème naturel, qui est composé de deux entités séparées spatialement, ayant des fonctions différentes mais couplées. En effet, le Photosystème II (PSII) est le centre qui permet de capter et de convertir l'énergie solaire incidente en énergie chimique sous la forme d'électrons. Ces électrons sont ensuite acheminés jusqu'au Photosystème I (PSI) par une cascade de transporteurs, où ils sont stockés par réduction du $NADP^+$ en NADPH. L'ensemble de ces mécanismes de la photosynthèse naturelle, que l'on appelle schéma en Z à cause de la forme du chemin des électrons au sein de l'appareil photosynthétique, est représenté dans la Figure 8.

[3] « Artificial Photosynthesis : For the conversion of sunlight to fuel », **2015**, R. Purchase, H. De Vriend En Huub De Groot, Editeurs: Paulien Harmsen et Harriëtte Bos

[4] J. Barber, *Phil. Trans. R. Soc. A,* **2007**, *365*, 1007

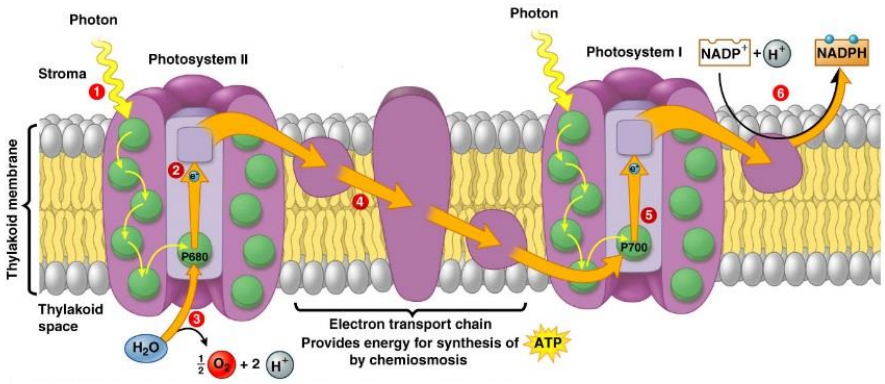


Figure 8 : *Schéma en Z de la photosynthèse naturelle réalisée par les plantes (Source Pearson Education)*

Le NADPH produit va ensuite permettre de réduire le CO_2 en sucres au niveau du cycle de Calvin pour la croissance des plantes. La photosynthèse est ainsi la principale voie de transformation du carbone minéral en carbone organique dans ces organismes.

1) Le Photosystème II

Tous les organismes photosynthétiques ne réalisent pas la photosynthèse de la même façon. Malgré cela, ce processus commence toujours par l'absorption de l'énergie lumineuse au niveau de protéines dites centres réactionnels, qui contiennent des pigments photosynthétiques. Chez les plantes, ces protéines se trouvent dans la membrane des thylakoïdes, des structures incluses dans les chloroplastes, présents essentiellement dans les feuilles ; tandis que chez les bactéries elles sont incluses dans la membrane plasmique. Des pigments de type chlorophylle captent les photons lumineux incidents et transfèrent cette énergie très efficacement aux chlorophylles P680. Il y a environ 4 chlorophylles classiques pour une chlorophylle P680.
Cette énergie induit une séparation des charges positives et négatives au niveau du PSII entre deux pigments spéciaux, une molécule Tyrosine (Tyr), et une molécule dite accepteur primaire d'électrons, une phéophytine.

2) L'oxydation de l'eau et le cluster de Manganèse

La Figure 9 représente le processus de synthèse de la matière organique, qui requiert des électrons extraits de l'eau par le cluster de Mn_4CaO_5 au niveau du PSII. L'oxydation de l'eau par ce cluster est la première réaction à être catalysée et elle initie donc la photosynthèse.

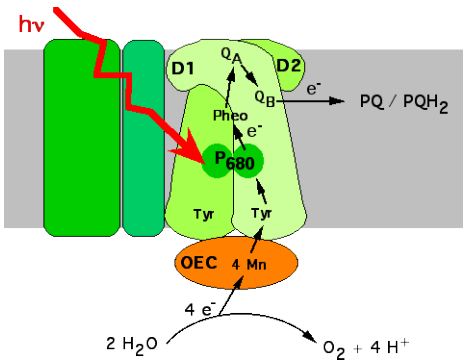


Figure 9 : *Vision schématique du Photosystème II (Source : UVT.com)*

Les sites catalytiques de l'oxydation de l'eau fonctionnent à une fréquence élevée de 500 s^{-1} et les systèmes doivent être régénérés toutes les 30 minutes environ. En effet, cette activité très importante provoque la création de potentiels très oxydants et d'espèces réactives de l'oxygène, qui causent la dégradation du Photosystème.

Lors de l'oxydation de l'eau en dioxygène, quatre électrons et quatre protons sont extraits de 2 molécules d'eau. Le dioxygène produit au cours de milliards d'années par la photosynthèse naturelle, a permis l'évolution de l'atmosphère terrestre en une atmosphère oxygénée, propice au développement de la vie.
Le site actif du PSII est le seul catalyseur naturel connu capable de catalyser l'oxydation de l'eau à 4 électrons de manière efficace (sans une grande perte énergétique). Le site catalytique d'oxydation de l'eau (Centre de Dégagement d'Oxygène ou CDO) est un cluster de 4 atomes de manganèse (Mn) et un atome de calcium (Ca). Le CDO réalise 4 transferts électroniques successifs vers la chlorophylle P680, pour qu'à partir de l'eau se dégage du dioxygène, et revenir à son état fondamental pour recommencer un cycle catalytique.
Les électrons extraits sont mis à distance du site d'oxydation de l'eau par des cascades de transporteurs redox actifs jusqu'au Photosystème I (PSI), où ils sont alors stockés sous forme d'équivalents de H_2, le NADPH. Ce flux unidirectionnel d'électrons, ou encore directionnalité, conduisant à une séparation spatiale des charges, est la clé de l'efficacité du système photosynthétique naturel.
Même si l'efficacité globale de la conversion photosynthétique de la lumière solaire en énergie stockable et utilisable est plutôt faible, environ 1 à 2 % dans les meilleurs conditions,[2,5] la puissance moyenne captée par la photosynthèse naturelle à l'échelle du globe avoisine les 130 térawatts (130 x 10^{12} Watts). Cela ne représente qu'une toute petite partie de l'énergie solaire totale reçue par la Terre, qui avoisinait 3 850 000 x 10^{18} Joules par an en 2002, mais équivaut à environ 6 fois la consommation énergétique annuelle mondiale estimée à 16 térawatts.[1] Ainsi, chaque heure le Soleil fournit à notre planète plus d'énergie que ce que nous consommons en une année entière. Ces données laissent présager que mimer la photosynthèse naturelle par son équivalent artificielle pourrait être la solution aux besoins énergétiques auxquels notre société doit faire face.

3) *La photosynthèse artificielle : emmagasiner l'énergie solaire sous forme de combustibles*

Dans une démarche biomimétique, la photosynthèse artificielle cherche à emmagasiner l'énergie solaire reçue sous forme d'énergie chimique, et ainsi à produire des composés riches en énergie que l'on appelle combustibles solaires (Fig. 10). Pour ce faire, il est nécessaire de développer des assemblages capables de mimer les réactions clefs qui se déroulent au sein de l'appareil photosynthétique naturel, comme l'oxydation de l'eau ou la réduction du CO_2 induites par l'irradiation de lumière solaire.[6]

[5] G. BurdziNski, A. Maciejewski, G. Buntinx, O. Poizat, C. Lefumeux, *Chem. Phys. Lett.,* **2003**, *368*, 745
[6] J. A. Treadway, J. A. Moss, et T. J. Meyer, *Inorg. Chem*, **1999**, *38*, 20, 4386

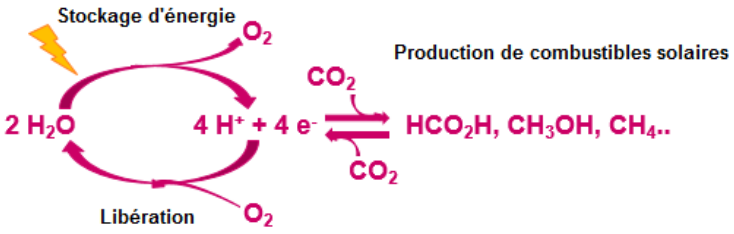


Figure 10 : *Réactions mises en jeu durant la photosynthèse artificielle*

Cette technologie a pour but d'utiliser l'énergie solaire et des ressources renouvelables telles que l'eau et le CO_2 pour la production de carburants, comme illustré dans le Tableau 1. En effet, l'oxydation des molécules d'eau produit des équivalents de dioxygène, électrons et protons (Équ. 1) ; et ces électrons et protons sont destinés à être utilisés pour produire du dihydrogène par réduction des protons (Équ. 2). De loin, l'eau représente la source d'électrons et de protons la plus intéressante de par son abondance, sa non-toxicité et son faible prix. La décomposition de l'eau en dioxygène et dihydrogène permet de stocker une énergie de 2,46 eV par molécule d'H_2 (1,23 eV par électrons) (Équ. 3). Ces réactions ne peuvent pas avoir lieu de manière spontanée et doivent être catalysées comme c'est le cas pour la photosynthèse naturelle.

$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ e^- + 4\ H^+$	Oxydation de l'eau	**Équation 1**
$2H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$	Réductions des protons	**Équation 2**
$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 2\ H_2$ $\Delta G° = 4{,}92eV$ (113 kcal/mol)	Dissociation complète de l'eau	**Équation 3**
$½\ N_2 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow NH_3$	Réduction du diazote et hydratation de l'ammoniaque	**Équation 4**
$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$		
$nCO_2 + 2m\ H^+ + 2m\ e^- \rightarrow HCO_2H, CH_3OH, CH_4..$	Réduction du CO_2	**Équation 5**

Tableau 1 : *Réactions d'intérêt à catalyser en photosynthèse artificielle*

Le dihydrogène a une haute densité énergétique massique mais il présente l'inconvénient d'être un gaz. Ce qui le rend difficile à stocker et à transporter à des coûts raisonnables pour l'instant. Pour cette raison, il est possible d'envisager d'utiliser d'autres composés abondants pour stocker les équivalents de dihydrogène ; par exemple le diazote N_2 ou le dioxyde de carbone CO_2. Le N_2 peut être réduit en ammoniaque NH_3, qui est un liquide sous sa forme hydratée NH_4OH (Équ. 4).

Outre le diazote qui est encore peu utilisé, le dioxyde de carbone CO_2 est très intéressant pour produire des combustibles. En effet, il est réductible en monoxyde de carbone (CO) et en de nombreux hydrocarbures comme : l'acide formique (HCO_2H), le méthanol (CH_3OH), le méthane (CH_4) ainsi que des hydrocarbures à chaines plus longues (Équ. 5).
La réduction du CO_2 permettrait également de valoriser le CO_2 issu de l'industrie et ainsi de diminuer le relargage de ce gaz à effet de serre (cf : partie Transition énergétique). Cette démarche est appelée capture et stockage du carbone ou CSC.[7] En effet, le dioxyde de carbone, qui a été produit durant des décennies, se trouve en grandes parties stocké dans les océans en équilibre avec l'atmosphère. Les conséquences de ce CO_2 qui est pour l'instant enfoui sont déjà visibles sur les coraux par exemple mais ne seront visibles sur l'atmosphère que d'ici quelques années. Ainsi,

[7] Etude « Captage et stockage géologique du CO_2 (CSC) », les avis de l'ADEME.

certaines études estiment qu'il faudrait une production nette négative de CO_2 (plus de consommation que de production) pour pouvoir se maintenir sous les seuils de températures jugées critiques par les spécialistes.[8] C'est pourquoi ce sujet de recherche connait de plus en plus d'intérêt, et que de nombreuses équipes recherchent des catalyseurs capables de réduire efficacement le dioxyde de carbone en combustibles, ou de l'utiliser comme source de « CO » pour certaines synthèses.[9,10]

Le dihydrogène et les équivalents réduits du CO_2 sont des molécules très riches énergétiquement, ce qui en fait des combustibles très intéressants, surtout si leur production est réalisée grâce à l'énergie solaire, et dans ce cas ils sont appelés combustibles solaires.
Dans le Tableau 2 sont reportées les densités énergétiques de plusieurs carburants. On peut voir que les combustibles synthétiques : le dihydrogène et le méthanol présentent des densités énergétiques élevées, faisant de ces composés des cibles d'intérêt pour remplacer le pétrole.

Carburant	Densité énergétique (kWh/kg)
Dihydrogène	33,3
Pétrole	11,86
Gaz naturel	14
Méthanol	5,53

Tableau 2 : *Densités énergétiques de différents carburants (en kWhatts/kg)*

Les combustibles solaires pourraient permettre de stocker l'énergie reçue du Soleil de manière dense et dans un milieu transportable, sous forme d'hydrogène ou de substrats organiques réduits. Cela permettrait donc d'éviter les problèmes de stockage de l'électricité rencontrés avec les panneaux photovoltaïques et de solutionner les problèmes énergétiques actuels.
C'est pourquoi le domaine de la photosynthèse artificielle fait l'objet de tant d'engouement auprès des scientifiques, malgré un engagement encore timide des industriels de l'énergie et des décideurs politiques.[11]

Il est à noter que la production de dihydrogène est déjà largement réalisée grâce à la technique d'électrolyse de la dissociation de l'eau. C'est un procédé électrolytique qui utilise un courant électrique afin de décomposer l'eau en dioxygène et dihydrogène gazeux.[12] Le principal problème de cette méthode est qu'il faut apporter de l'énergie sous forme électrique pour que la transformation ait lieu. De plus, les électrolyseurs requièrent des catalyseurs bien spécifiques, et de nombreux problèmes sont rencontrés avec ces électrocatalyseurs. Là où la photosynthèse artificielle se démarque, c'est qu'il est bien plus économique et renouvelable d'utiliser l'irradiation solaire comme source d'énergie. Il existe également une technologie combinant l'électrolyse et le photovoltaïque. Cela permet d'utiliser l'énergie électrique issue de la conversion de l'énergie solaire par un panneau photovoltaïque, afin de réaliser la dissociation de l'eau au niveau d'un électrolyseur.

[8] Etude « Corrélation CO_2-Température dans le passé et le présent » par Isabelle Gouttevin et Georg Teiser.
[9] D. L. Dubois*, Encyclopedia Electrochem*., **2006**, *7a*, 202
[10] E. E. BeNson, C. P. Kubiak, A. J. Sathruma, et J. M. Smiejaa, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 89
[11] Special issue « Water Splitting », *Chem. Plus. Chem*., **2016**, *81*, 10, 1015
[12] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel et D. Stolten*, International journal of hydrogen energy*, **2013**, *38*, 4901

V. Les différents types de systèmes photocatalytiques et quelques exemples majeurs

Le principe de la photocatalyse repose sur la notion de barrière énergétique du système photocatalytique - ou band gap pour les matériaux. En effet, le système photocatalytique doit présenter une différence d'énergie HOMO-LUMO si c'est un système moléculaire, ou bandes de valence-de conduction (V. B. – C. B.) si c'est un système hétérogène, supérieure à la barrière énergétique de la réaction à catalyser, et permettant également d'absorber certains photons de l'irradiation solaire.

De plus, qu'elle soit naturelle ou artificielle, la photosynthèse implique différents processus ordonnés comme suit : tout d'abord l'absorption de la lumière incidente, ce qui crée un état excité qui va engendrer une séparation de charges par transfert électronique. La répétition de ce cycle et l'accumulation de ces charges au niveau de l'unité catalytique va permettre à celle-ci d'être activée et de réaliser des réactions qui seraient impossibles sinon, de par les barrières énergétiques ou cinétiques qui les empêchent. La Figure 11 représente les étapes élémentaires accomplies au cours de la photocatalyse d'une réaction. Le cycle photocatalytique est cycle souvent appelé C^3 pour Capture/Conversion/Catalyse, pour les trois étapes fondamentales qui le compose. A noter que le cas de catalyseurs homogènes, le photosensibilisateur doit être régénéré à chaque cycle, soit grâce à des espèces sacrificielles soit par combinaison de deux réactions comme dans la décomposition de l'eau (Tab. 1 Équ. 3).

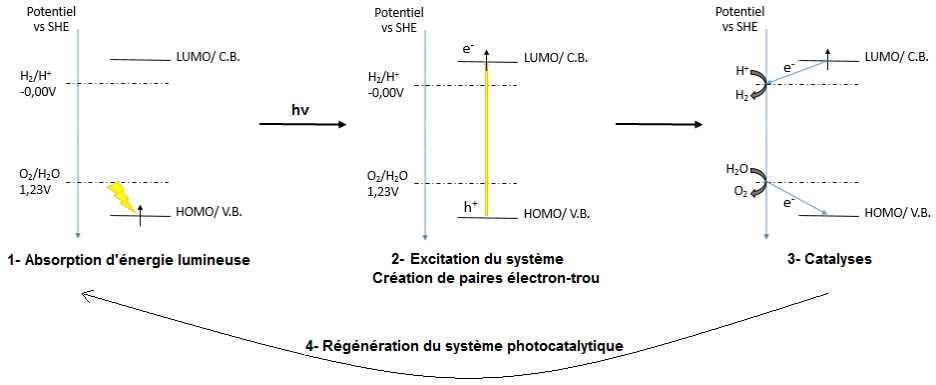


Figure 11 : *Schéma général des étapes d'un processus photocatalytique*

Il est donc nécessaire de synthétiser des édifices photocatalytiques capables de synchroniser tous ces évènements afin de conduire à la catalyse de transformations chimiques, idéalement sous irradiation de lumineuse visible (cf : Introduction partie Transition énergétique, spectre Solaire).

Plusieurs approches ont été mises en œuvre pour atteindre le but de catalyser la dissociation de l'eau et ainsi de stocker l'énergie solaire sous forme de combustibles dits solaires, et il existe donc plusieurs types de systèmes développés jusqu'ici, tous à l'état de recherche fondamentale ou de prototype.[13]

Une des approches pour décomposer l'eau en dioxygène et dihydrogène est le recours à un seul photocatalyseur absorbant l'irradiation visible, et ayant un potentiel thermodynamique suffisant et bien positionné pour réaliser la décomposition de l'eau à lui tout seul. De plus, ce type de système

[13] K. Maeda et K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2655

doit avoir un band-gap assez ajusté pour capter les photons de la lumière visible et doit être stable vis-à-vis de la dégradation.

Une avancée importante a été réalisée en 1972 par l'équipe de Honda et Fujishima lorsqu'ils ont reportés pour la première fois la photocatalyse de l'oxydation de l'eau par une électrode de dioxyde de titane, TiO_2. Ce système réalise l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière UV à un potentiel de -0,5 V (vs SCE) à pH 4,7.[14] L'oxydation de l'eau est catalysée à un potentiel négatif ce qui est extrêmement surprenant, et les auteurs ont nommé ce phénomène « photosensitized electrolytic oxidation ».

Le TiO_2 est un semi-conducteur qui présente la bonne structure de band-gap pour réaliser la photocatalyse de l'oxydation de l'eau mais sa bande de conduction est un peu trop haute et ne permet pas d'obtenir assez de force motrice pour réaliser la production de dihydrogène de manière efficace. C'est pour cela que les semi-conducteurs sont en général dopés et/ou associés à des catalyseurs de la production de dihydrogène, comme le platine (Pt), afin de réaliser la photo-décomposition complète de l'eau.

De plus, le band-gap du TiO_2 correspond à une absorption dans la région ultraviolette du spectre solaire et non dans le visible, alors que les rayonnements ultra-violets sont très minoritaires dans le au sein du rayonnement solaire arrivant sur Terre.[15,16] C'est une limitation importante de l'utilisation du TiO_2 en photocatalyse.

A cause de ces critères exigeants et de la difficulté de la tâche, le nombre de photocatalyseurs efficaces est assez limité et les quelques élus présentent une certaine instabilité qui a entravé leur développement.[17]

Ainsi l'autre approche qui s'est développée majoritairement est la séparation de la dissociation de l'eau en deux demi-réactions étudiées séparément et l'utilisation de deux photocatalyseurs différents, chacun spécialisé dans l'une des deux demi-réactions. Ce design a été Inspiré par la photosynthèse naturelle des plantes et le schéma en Z du PSII et PSI (Fig. 8). En générale donc, les systèmes sont multi-composants et possèdent deux catalyseurs distincts. Pour réaliser ces réactions, deux types de systèmes ont été développés, les catalyseurs moléculaires et les catalyseurs hétérogènes, présentant chacun des avantages et des inconvénients qui seront discutés dans la suite de ce chapitre.

1) La photocatalyse de l'oxydation de l'eau

La première réaction de la photosynthèse est donc l'oxydation de l'eau qui est un vrai défi à réaliser pour un catalyseur. En effet, c'est un processus à quatre électrons et quatre protons qui nécessite quatre cycles d'absorption lumineuse/séparation de charges et d'accumulation de ces multiples charges au niveau du site catalytique. Tout ceci en évitant ou en étant plus rapide que les mécanismes de recombinaison de charges et que les autres réactions délétères, afin que le catalyseur ait le temps de réaliser cette réaction. C'est pourquoi la photocatalyse de l'oxydation de l'eau reste le plus grand challenge dans le domaine de la photosynthèse artificielle malgré les nombreuses équipes qui ont travaillé et travaillent encore sur le sujet.[18]

---

[14] A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, **1972**, *238*, 37

[15] H. Kato, K. Asakura, et A. Kudo*, J. Am. Chem. Soc.,* **2003**, 125, 3082

[16] T. Kurihara, H. Okutomi, Y. Miseki, H. Kato, et A. Kudo, *Chem. Lett.*, 2006, *35*, 274

[17] K. Maeda, T. Takata, M. Hara , N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, et K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.,* **2005**, *127*, 8286

[18] M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. JohNston, et B. Akermark, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 24, 11863

a) Les systèmes moléculaires pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau

Jusqu'ici les photocatalyseurs de l'oxydation de l'eau qui ont été développé sont principalement moléculaires. Ils sont constitués de trois composants : un catalyseur de l'oxydation de l'eau (WOC) comportant un centre métallique, un chromophore de type complexe métallique qui permet l'absorption de la lumière ainsi que la conversion de cette énergie reçue en différence de potentiel et un accepteur d'électrons sacrificiel.[19] La séparation des fonctions d'absorption lumineuse et de catalyse permet un design plus fin de ces systèmes catalytiques, et ainsi d'en améliorer l'efficacité en choisissant les sous-unités les plus adéquates pour chaque fonction.[20,21,22] Le chromophore et le catalyseur peuvent être indépendants ou alors reliés par un relai électronique. Dans le premier cas les transferts électroniques entre les deux unités seront intermoléculaires et pourront être limités cinétiquement par la diffusion des molécules l'une vers l'autre. Alors que dans le cas d'un assemblage des deux sous-unités dans une même molécule, les transferts électroniques entre le catalyseur et le chromophore seront intramoléculaires ce qui devrait permettre d'accélérer leurs cinétiques et de directionnaliser les transferts électroniques.

Les catalyseurs moléculaires présentent l'avantage d'un design, d'une synthèse ainsi que de caractérisations plus accessibles et directes, rendant ainsi possibles la réalisation de modifications structurelles à la demande afin d'obtenir une multitude de complexes moléculaires. Dans la Figure 12 sont représentés les principaux catalyseurs de l'oxydation de l'eau développés au cours des 30 dernières années et nous pouvons voir que de nombreuses classes ont été découvertes. Le squelette du ligand des catalyseurs moléculaires permet également des modifications chimiques simples, ce qui permet de réaliser des études sur la relation structure-activité avec ces composés. Ils permettent également d'étudier plus profondément le mécanisme réactionnel de la catalyse et ainsi d'acquérir en savoirs qui permettront de concevoir de meilleurs catalyseurs pour les applications en photosynthèse artificielle.

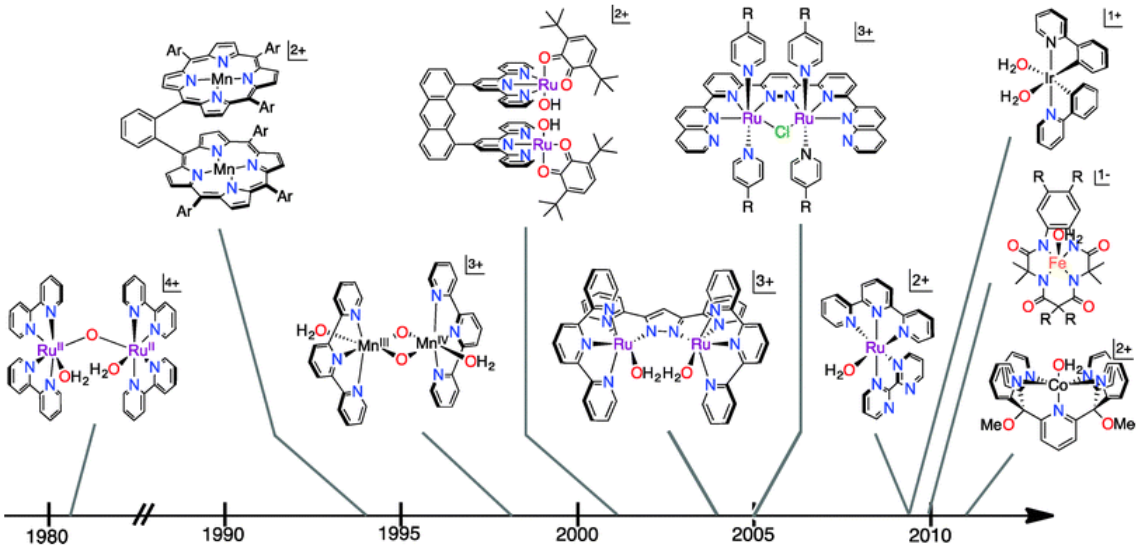


Figure 12 : *Chronologie des catalyseurs de l'oxydation de l'eau représentatifs publiés au cours des 30 dernières années (tiré de [20])*

[19] L. Duan, Y. Xu, P. Zhang, M. Wang, et L. Sun, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 209
[20] L. Duan, L. Wang, F. Li, F. Li, et L. Sun, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 2084
[21] L. Duan, L. Tong, Y. Xu, et L. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 3296
[22] Y. Xu, L. Duan, L. Tong, B. Akermark, et L. Sun, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 6506

Meyer a développé en 1982 le « Blue-dimer », le cis-cis$[(bpy)_2(H_2O)Ru(\mu\text{-}O)Ru(H_2O)(bpy)_2]^{4+}$ dont la structure est montrée en Figure 13. Il a démontré que ce dimère de ruthénium reliés par un pont µ-oxo était capable d'oxyder l'eau en dioxygène après avoir été lui-même oxydé à quatre électrons par un oxydant sacrificiel. C'est le premier catalyseur moléculaire artificiel capable de catalyser l'oxydation de l'eau, démontrant tout l'intérêt de l'approche biomimétique.[23] Ce complexe reste une référence pour toute la communauté malgré les nombreuses découvertes qui ont été réalisées depuis.

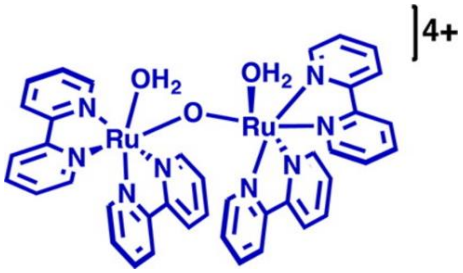


Figure 13 : *Blue-dimer de Meyer composé de deux atomes de ruthénium reliés par un pont µ-oxo (tiré de [23])*

Cette découverte a permis un développement impressionnant de cette classe de catalyseurs, ce qui a résulté par la suite en la découverte de nombreux catalyseurs pour l'oxydation de l'eau à base de différents métaux comme le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le ruthénium ou l'iridium.[24,25]

La découverte majeure suivante a été faite en 1999 par le groupe de Brudvig et Crabtree. Ils ont développé un dimère de manganèse, le $[(H_2O)(tpy)Mn(\mu\text{-}O)_2Mn(tpy)(OH_2)]^{3+}$ représenté dans la Figure 14, qui est le premier complexe moléculaire à base de manganèse capable de catalyser l'oxydation de l'eau, grâce à un oxydant chimique sacrificiel.[26,27,28] Ce complexe a éveillé l'intérêt de la communauté de par son biomimétisme du pont µ-oxo entre deux atomes de manganèse du CDO au sein du PSII, mais des études électrochimiques et photochimiques ont créé la controverse sur la nature de l'espèce active en montrant que ce complexe se transformait en d'autres espèces, dont l'espèce $[Mn_4^{IV}O_5(tpy)_4(H_2O)_2]^{6+}$.[29]

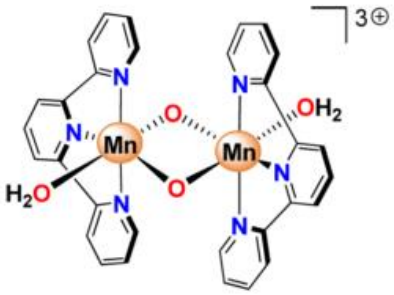


Figure 14 : *Structure moléculaire du complexe $[(H_2O)(tpy)Mn(\mu\text{-}O)_2Mn(tpy)(OH_2)]^{3+}$ (tiré de [26])*

[23] S. W. Gersten, G. J. Samuels, et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4029
[24] J. D. Blakemore, R. H. Crabtree et G. W. Brudvig, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 12974
[25] A. R. Parent et K. Sakai, *Chem. Sus. Chem.*, **2014**, *7*, 2070
[26] J. Limburg, R. H. Crabtree, et G. W. Brudvig, *Science*, **1999**, *283*, 1524
[27] J. Limburg, R. H. Crabtree, et G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 423
[28] C. W. Cady, R. H. Crabtree, et G. W. Brudvig, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 3985
[29] C. Baffert, S. Romain, A. Richardot, J.-C. Leprêtre, B. Lefebvre, A. Deronzier, et M.-N. Collomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 39, 13694

Depuis cette découverte, de nombreux complexes présentant des ligands de type polypyridine ont été synthétisés et leurs activités vis-à-vis de l'oxydation de l'eau ont été testées.[30,31] Les ligands polypyridines sont dits non innocents car les charges portées par le métal peuvent être délocalisées et donc stabilisées sur ces ligands, ce qui influe énormément sur le comportement du complexe.

De plus, il a été démontré que dans la plupart des cas, les complexes moléculaires efficaces en catalyse de l'oxydation de l'eau n'étaient que des précurseurs de l'espèce catalytiquement active.[32,33] C'est par exemple le cas pour les catalyseurs de l'oxydation de l'eau à base d'iridium, dont l'homogénéité a soulevé d'importantes interrogations. En effet, dans les conditions fortement oxydantes requises pour la catalyse de l'oxydation de l'eau par voie chimique, il a été montré que les WOCs à base d'iridium pouvaient se décomposer pour former l'espèce active hétérogène,[34,35,36] et malheureusement il peut s'avérer être assez dur de distinguer la forme homogène de la forme hétérogène du catalyseur.

Quelques années plus tard, la découverte de Zong et Thummel a montré que même des complexes mononucléaires à base de ruthénium pouvaient être des catalyseurs efficaces de l'oxydation de l'eau (WOC) lorsqu'ils étaient activés par un oxydant chimique sacrificiel.[37] Cela a permis un développement extraordinaire des complexes mononucléaires à base de ruthénium, résultant en l'identification de plusieurs catalyseurs de l'oxydation de l'eau et en l'acquisition de précieux savoirs sur leurs activités.[38,39,40,41,42,43,44,45,46] Certains de ces catalyseurs présentent des activités catalytiques proches et parfois supérieures à celle du système photosynthétique naturel. En effet, un complexe de ruthénium a permis d'atteindre des turnovers dépassants les 100 000 en utilisant un oxydant chimique sacrificiel.[47]

Quant à l'aspect mécanistique de la catalyse de cette réaction, c'est l'équipe de Meyer qui a le plus apporté à la communauté. En effet, ils ont proposé que lors de la catalyse par un complexe mononucléaire de ruthénium, la formation de la liaison O-O résultait d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'espèce métal-oxo très réactive, comme illustré dans la Figure 15.[48]

---

[30] H. Chen, R. Tagore, S. Das, C. Incarvito, J. W. Faller, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Inorg. Chem*., **2005**, *44*, 7661

[31] H. Yamazaki, S. Igarashi, T. Nagata, et M. Yagi, *Inorg. Chem*., **2012**, *51*, 1530

[32] I. Lopez, M. Z. Ertem, S. Maji, J. Benet-Buchholz, A. Keidel, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, C. J. Cramer, V. S. Batista, et A. Llobet, *Angew. Chem*., **2014**, *126*, 209

[33] R. Matheu, L. Francàs, P. Chernev, M. Z. Ertem, V. Batista, M. Haumann, X. Sala, et A. Llobet, *ACS Catal*., **2015**, *5*, 3422

[34] A. R. Parent, J. D. Blakemore, G. W. Brudvig, et R. H. Crabtree, *Chem. Commun*., **2011**, *47*, 11745

[35] U. Hintermair, S. W. Sheehan, A. R. Parent, D. H. Ess, D. T. RicheNs, P. H. Vaccaro, G. W. Brudvig, et R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc*., **2013**, *135*, 10837

[36] J. Graeupner, U. Hintermair, D. L. Huang, J. M. Thomsen, M. Takase, J. Campos, S. M. Hashmi, M. Elimelech, G. W. Brudvig, et R. H. Crabtree, *Organometallics,* **2013**, *32*, 5384

[37] R. Zong et R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc*., **2005**, *127*, 12802

[38] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16462

[39] D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, B. D. Koivisto, M. A. Henderson, et C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*,2202

[40] L. Duan, A. Fischer, Y. Xu, et L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.,* **2009**, *131*, 10397

[41] J. L. Boyer, D.E. Polyansky, D. J. Szalda, R. Zong, R. P. Thummel, et E. Fujita, *Angew. Chem*., **2011**, *123*, 12808

[42] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T. Patrocinio, N. Y. M. Iha, J. L. Templeton, et T. J Meyer, *Acc. Chem. Res*., **2009**, *42*, 1954

[43] D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, M. A. Henderson, B. D. Koivisto, H. D. Osthoff, et C.P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16094

[44] D. E. Polyansky, J. T. Muckerman, J. Rochford, R. Zong, R. P. Thummel, et E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 14649

[45] D. G. H. Hetterscheid et J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int.,* **2012**, *51*, 9740

[46] D. J. Wasylenko, R. D. Palmer, et C. P. Berlinguette, *Chem. Commun*., **2013**, *49*, 218

[47] L. Wang, L. Duan, Y. Wang, M. S. G. Ahlquist, et L. Sun, *Chem. Commun.,* **2014**, *50*, 12947

[48] J. J. Concepcion, M.-K. Tsai, J. T. Muckerman, et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1545

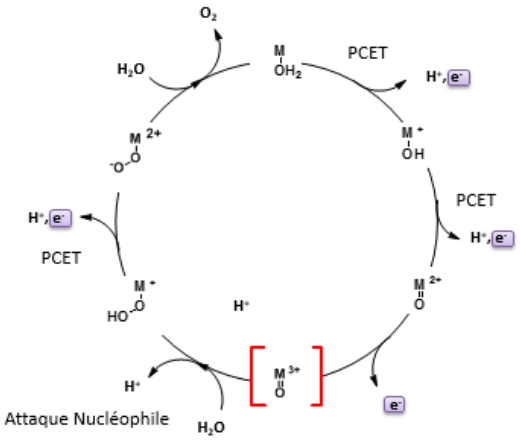


Figure 15 : *Cycle catalytique de l'oxydation de l'eau en O_2 par un complexe mononucléaire à base de ruthénium M, proposé par Meyer*

Cette espèce métal-oxo très instable peut être formée par oxydation grâce à un oxydant chimique ou par la voie d'activation photochimique. Le composé le plus largement utilisé pour la voie chimique est le puissant oxydant à un électron, le nitrate de cérium et d'ammonium (CAN) de formule $Ce^{IV}(NH_4)_2(NO_3)_6$. La voie photo-induite quant à elle, est bien plus propre et biomimétique du système photosynthétique naturel que la voie chimique. C'est pour cela que la catalyse de l'oxydation de l'eau par voie photochimique est le but de toutes les recherches menées dans le domaine de la photosynthèse artificielle. Toutefois, l'utilisation d'un oxydant chimique est un moyen efficace et rapide d'évaluer l'activité catalytique d'un complexe moléculaire et est donc largement répandue.[49] Cela permet de sélectionner les catalyseurs prometteurs et par la suite de tester leurs activités par voie photo-induite dans un système photocatalytique complet.

Des complexes moléculaires à base de cobalt ont également été synthétisés en s'inspirant du cluster de manganèse présent au sein du PSII. Par exemple, le complexe $Co_4O_4(OAc)_4(py)_4$ possède une structure cubane analogue au cluster $CaMn_4O_5$. Son activité catalytique pour l'oxydation de l'eau a d'ailleurs été attribuée à ce cœur cubique de Co_4O_4.[50]
Certains complexes supramoléculaires où le chromophore a été lié de manière covalente au catalyseur, sont capables de réaliser l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible.[51,52] Le persulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ est souvent utilisé avec un chromophore à base de ruthénium (II) afin de former la forme ruthénium (III) du chromophore après excitation lumineuse du métal à 460 nm.[53] Ce chromophore ruthénium (III) va ensuite être régénéré en ruthénium (II) par oxydation du catalyseur.

Malheureusement ces complexes photocatalyseurs de l'oxydation de l'eau sont encore très rares et ils présentent généralement de faibles performances liées à leurs manques de photo-stabilité aux temps longs de réaction, ce qui empêche d'envisager leurs utilisations à plus grande échelle. En effet, les parties organiques des ligands des complexes moléculaires sont sensibles et ont tendance à se dégrader après un certain temps de réaction et d'irradiation. C'est le cas par exemple pour les chromophores moléculaires qui sont limités dans le captage du flux solaire et n'absorbent qu'à

[49] M. D. Karkas, O. Verho, E. V. JohNston, et B. Åkermark, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11863
[50] N. S. McCool, D. M. RobiNson, J. E. Sheats, et G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc*., **2011**, *133*, 11446
[51] L. Wang, M. Mirmohades, A. Brown, L. Duan, F. Li, Q. Daniel, R. Lomoth, L. Sun, et L. Hammarstrom, *Inorg. Chem*., **2015**, *54*, 2742
[52] F. Li, Y. Jiang, B. Zhang, F. Huang, Y. Gao, et L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2012**, *51*, 2417
[53] L. Wang, L. Duan, L. Tong, et L. Sun, *J. Catal*., **2013**, *306*, 129

certaines longueurs d'onde précises. Ainsi l'irradiation va détériorer et détruire le chromophore assez rapidement. C'est pourquoi l'instabilité de ces complexes moléculaires est un problème majeur qui doit être réglé afin d'avancer dans le domaine de la catalyse moléculaire,[54] et qui a poussé les chercheurs à s'intéresser de plus en plus aux catalyseurs hétérogènes.

b) Les systèmes hétérogènes pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau

Face à cette problématique de stabilité, la catalyse hétérogène de l'oxydation de l'eau représente une approche très prometteuse.
Par exemple, les polyoxométalates (POMs) caractérisés par leurs ligands inorganiques, constituent une bonne alternative aux WOCs constitués de ligands organiques. Les POM possèdent de 4 à 12 métaux de transition en général (jusqu'à des centaines de centres métalliques parfois), sont composés de plusieurs unités polyèdres, et sont capables de stocker de nombreuses charges grâce à leurs réseaux métalliques. La nature polyvalente des POMs, en terme de structure, taille, chimie redox, photochimie et distribution de charges, fait de cette famille de composés une des plus rapidement développée en chimie à l'heure actuelle.[55,56,57,58,59,60,61,62,63]
Le premier POM capable de réaliser l'électrocatalyse de l'oxydation de l'eau a été reporté en 2004 par l'équipe de Shannon et est composé d'un noyau dinucléaire de ruthénium, de formule $[Ru_2Zn_2(H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{14-}$.[64] Ils ont montré que ce polyoxométalate était capable de générer du dioxygène à pH 8,0 sous application d'un potentiel électrique de 1,01 V (vs SHE).

Les oxydes métalliques ont également suscité beaucoup d'engouement et ont été le sujet principal des recherches dans le domaine durant de nombreuses années.[65] Ce sont des semi-conducteurs inorganiques qui présentent de très bonnes stabilités dans les conditions drastiques nécessaires à l'oxydation de l'eau. Des particules d'oxydes métalliques colloïdales ont été évaluées comme étant de très bons WOCs dès les années 1970,[66,67,68,69] surtout ceux à base de métaux nobles tels que le ruthénium,[70,71,72] ou l'iridium.[73] Ces derniers, les RuO_2 et les IrO_2, sont à l'heure actuelle les seuls utilisés pour des applications commerciales.[74] Ce sont des métaux bien moins abondants

[54] R. K. Hocking, R. Brimblecombe, L. Y. Chang, A. Singh, M. H. Cheah, C. Glover, W. H. Casey, et L. Spiccia, *Nat. Chem.,* **2011**, *3*, 461
[55] C. L. Hill et C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev*., **1995**, *143*, 407
[56] D.-L. Long, E. Burkholder, et L. Cronin, *Chem. Soc. Rev*., **2007**, *36*, 105
[57] A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzrh, et G. Izzet, *Chem. Soc. Rev*., **2012**, *41*, 7605
[58] C. L. Hill, *Chem. Rev*., **1998**, *98*, 1, 1
[59] J. M. Sumliner, H. Lv, J. Fielden, Y. V. Geletii, et C. L. Hill, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 635
[60] D.-L. Long, R. Tsunashima, et L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2010**, *49*, 1736
[61] Y.-F. Song et R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev*., **2012**, *41*, 7384
[62] C. Streb, *Dalton Trans*., **2012**, *41*, 1651
[63] H. Lv, Y. V. Geletii, C. Zhao, J. W. Vickers, G. Zhu, Z. Luo, J. Song, T. Lian, D. G. Musaev, et C. L. Hill, *Chem. Soc. Rev*., **2012**, *41*, 7572
[64] A. R. Howells, A. Sankarraj, et C. Shannon, *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, *126*, 12258
[65] A. Harriman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 573
[66] J. Kiwi et M. Gratzel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., **1979**, *18*, 624
[67] J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca, et M. Gratzel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., **1980**, *19*, 646
[68] A. Harriman, M.-C. Richoux, P. A. ChristeNsen, S. Mosseri, et P. Neta, *J. Chem. Soc., 1*, **1987**, *83*, 3001
[69] K. Nagoshi, S. Yamashita, M. Yagi, et M. Kaneko, *J. Mol. Catal. A: Chem*., **1999**, *144*, 71
[70] K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **1979**, *18*, 701
[71] K. Kalyanasundaram, O. Mikik, E. Pramauro, et M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*, 2432
[72] D. Duonghong, E. Borgarello, et M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.,* **1981**, *103*, 4685
[73] G. Beni, L. M. Schiavone, J. L. Shay, W. C. Dautremont-Smith, et B. S. Schneider, *Nature*, **1979**, *282*, 281
[74] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, et D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 4901

et beaucoup plus chers, mais bien plus stables en conditions acides.
Plus récemment, des oxydes de métaux moins chers ont été développés. Par exemple, les oxydes métalliques à base de nickel, NiO, ou de fer, Fe_2O_3, ont montré une forte activité et une bonne stabilité en électrocatalyse de l'oxydation de l'eau à pH alcalin. Malheureusement à des pH plus bas, leur stabilité s'est avérée être plutôt faible.[75,76,77]
Nocera a développé un catalyseur s'apparentant aux oxydes de cobalt s'appelant le Co-OEC, et celui-ci est représenté dans la Figure 16. Ce matériau ressemble plutôt à un cluster composé d'une répétition de motifs d'oxydes de cobalt et possède des propriétés structurelles et fonctionnelles du CDO du Photosystème II. En effet il possède la même structure cubane que le cluster naturel du Co-OEC, Mn_4CaO_5, les atomes de cobalt remplaçant ceux de manganèse. De plus, ce cluster active l'eau par un mécanisme de transfert électronique couplé à des protons (PCET) comme le fait le CDO du PSII.[78,79]
Ce cluster Co-OEC a été intégré dans un système complet pour la dissociation de l'eau qui sera abordé à la fin de ce chapitre.

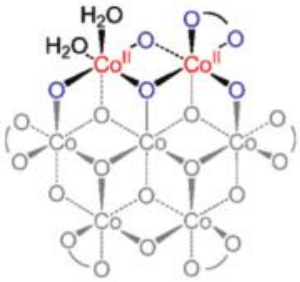


Figure 16 : *Structure du cluster Co-OEC (tiré de [78])*

2) Photocatalyse de la réduction des protons en dihydrogène

Quant à la seconde demi-réaction impliquée dans la dissociation de l'eau, la réduction des protons en dihydrogène (Tab. 1 Équ. 2), les recherches ont été assez intensives car cette réaction est plus simple à catalyser que l'oxydation de l'eau. En effet, la réduction des protons met en jeu uniquement deux électrons et deux protons là où l'oxydation de l'eau met en jeu quatre électrons et quatre protons.
Comme pour la catalyse de l'oxydation de l'eau, il y a deux approches pour la production de dihydrogène ; la catalyse homogène ou hétérogène.

a) Les systèmes moléculaires pour la photocatalyse de la réduction des protons

Le platine est le métal de référence pour cette catalyse car il peut réaliser la production de dihydrogène à un surpotentiel proche de zéro voir nul. De plus, il présente une stabilité et des activités catalytiques très élevées en utilisant des charges catalytiques assez faibles. La charge catalytique est la quantité de catalyseur utilisée dans le système par rapport à la quantité de substrat introduit.

[75] J. R. Galàn-Mascarós, *Chem. Electrochem.*, **2015**, *2*, 37
[76] A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, et P. A. ChristeNsen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, *84*, 2795
[77] W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, et Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.,* **2015**, *8*, 1404
[78] M. W. Kanan et D. G. Nocera, *Science*, **2008**, *321*, 5892, 1072
[79] D. G. Nocera, *Acc. of Chem. Res.*, **2012**, *45*, 5, 767

Le premier modèle effectif de système moléculaire pour la photocatalyse de la réduction des protons est composé d'un chromophore dérivé du ruthénium (II) tris(2,2'-bipyridine) et de dérivés de platine (II) dichloro(2,2'-bipyridine) jouant le rôle de catalyseurs. La Figure 17 représente la structure de certains des complexes de platine développés dans cette étude. Il a été montré que ces composés étaient capables de photocatalyser la production de dihydrogène à partir de molécules d'eau en présence d'un donneur d'électrons, l'EDTA, sous irradiation de lumière visible.[80,81]

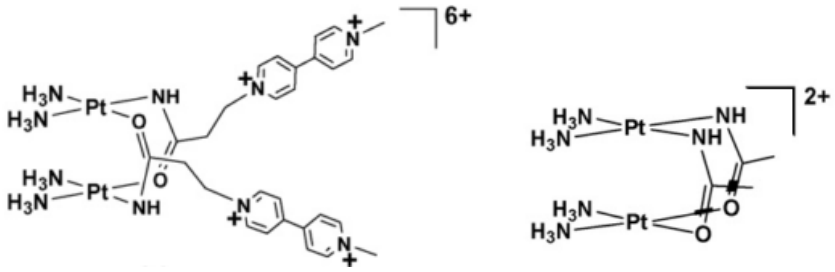


Figure 17 : *Dimères de Pt(II) capables de photocatalyser la production d'hydrogène à partir d'eau sous irradiation de lumière visible (tiré de [81])*

Néanmoins, sa rareté et donc son coût élevé représentent des obstacles majeurs à l'augmentation des échelles de production, et ont considérablement limité les applications industrielles du platine (Tab. 3).[82]

Métal	Moyenne des prix en 2016-2017 (Euros/kg)
Cuivre	4,28
Fer	0.16
Ruthénium	1162
Palladium	21 185
Argent	491
Nickel	9,97
Platine	27 977

Tableau 3 : *Prix au kilo de différents métaux utilisés pour la synthèse de catalyseurs en photosynthèse artificielle.[83]*

Ainsi l'utilisation de catalyseurs à base de métaux abondants et donc peu chers, et qui soient robustes et actifs vis-à-vis de la réduction des protons, représente une voie de développement importante, et la Nature offre de bonnes pistes d'inspiration pour la catalyse de cette réaction avec les hydrogénases. Les hydrogénases sont des enzymes qui catalysent de façon réversible la conversion des protons en dihydrogène. Il existe trois classes principales d'hydrogénases, celles ayant un site actif Ni-Fe, à fer seul Fe-Fe et celles qui n'ont qu'un atome de fer.[84]

[80] K. Sakai et H. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.,* **2007**, *251*, 21-24, 2753
[81] H. Ozawa, M.-A. Haga, et K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15, 4926
[82] E. Kemppainen, A. Bodin, B. Sebok, T. Pedersen, B. Seger, B. Mei, D. Bae, P. C. K. Vesborg, J. Halme, O. Hansen, P. D. Lund, et I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci*., **2015**, *8*, 2991
[83] Source : Finance.net 2017
[84] P. M. Vignais, B. Billoud et J. Meyer, « Classification and phylogeny of hydrogenases », *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 25, n° 4, août 2001, p. 455–501

Ainsi une grande variété de complexes à base de métaux de transition, surtout le fer, le nickel et le cobalt, ont ainsi été synthétisés et testés comme catalyseurs pour la production d'hydrogène. Beaucoup d'études ont été menées afin d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes impliqués lors de la catalyse de la réduction des protons par ces complexes de métaux non nobles. Au cours des dernières décennies, la différence d'activité entre les catalyseurs à base de platine et ceux à base de métaux non-nobles a beaucoup diminué, mais de nombreuses améliorations restent nécessaires. Certains de ces catalyseurs à base de métaux non nobles ont également été associés au platine afin d'amélioration leurs performances catalytiques tout en évitant d'augmenter trop le coût du catalyseur.[85]

Actuellement, un des meilleurs catalyseurs moléculaires de la réduction des protons est le complexe de Nickel (II) de Dubois représenté dans la Figure 18. Celui-ci est biomimétique des hydrogénases,[86] et possède des ligands diphosphiniques contenant des bases aminées lui permettant de réaliser l'électrocatalyse de la production de dihydrogène avec des Turn Over Frequencies (TOF) de plus de 100 000 s^{-1} en solvants organiques. Toutefois, un potentiel de - 0,6 V doit lui être appliqué.

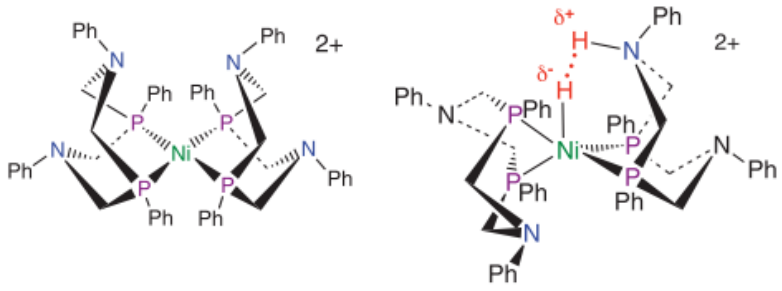


Figure 18 : *Electrocatalyseur de Dubois pour la production d'H_2 (à gauche), et un état de transition proposé (à droite) (tiré de [86])*

Malgré de bonnes activités pour la production de dihydrogène de la part de certains complexes moléculaires, ceux-ci présentent le même manque de stabilité chimique que leurs équivalents pour la catalyse de l'oxydation de l'eau. La limitation de l'absorption des photons par les chromophores moléculaires pose également problème pour la catalyse de cette réaction.
C'est pourquoi les matériaux ont également été beaucoup développés en parallèle, pour la photocatalyse de la réduction des protons.

b) Les systèmes hétérogènes pour la photocatalyse de la réduction des protons

Les matériaux permettent une variété de natures et de compositions assez large, tout en présentant pour la plupart une grande stabilité vis-à-vis de la dégradation.
Par exemple certains polyoxométalates ont été reportés comme étant capables de catalyser la réduction des protons en dihydrogène. En effet, sous irradiation de lumière visible, la production de dihydrogène a été détectée dans un système composé d'un photosensibilisateur à base d'iridium, d'un centre catalytique de polyoxotungstate et d'un donneur d'électrons sacrificiel, et ce de manière assez stable sur de longues périodes.[87]

---

[85] V. S. Thoi, Y. Sun, J. R. Long, C. J. Chang, *Chem. Soc. Rev.,* **2013**, *42*, 2388
[86] M. L. Helm, M. Bullock, et D. L. DuBois, *Science*, **2011**, *333*, 863
[87] B. Matt, J. Fize, J. Moussa, H. Amouri, A. Pereira, V. Artero, G. Izzet, et A. Proust, *Energy Environ. Sci*., **2013**, *6*, 1504

Depuis quelques années, les matériaux de type nanoparticules connaissent un fort développement pour la production de dihydrogène sous irradiation de lumière. Les nanoparticules sont dispersibles et permettent donc de travailler en solution.
Par exemple, les nanoparticules de carbone quantum dots dites C-Dots (Fig. 19),[88,89,90] ou bien les nanoparticules de nickel,[91,92] ont montré des rendements intéressants pour la production d'hydrogène à partir de sources sacrificielles de protons et d'électrons. Ces nanoparticules présentent également l'intérêt d'être constituées d'atomes abondants et sont donc peu coûteuses à synthétiser. Les C-Dots sont des nanoparticules de carbone de moins de 10 nm possédant des propriétés de fluorescence. Elles présentent l'avantage d'être très stables, hautement conductrices et ont les mêmes propriétés optiques que les quantum dots, comme le fait d'être des puits de potentiel qui confinent les électrons et les trous, ce qui leur confère des propriétés proches de celles d'un atome.

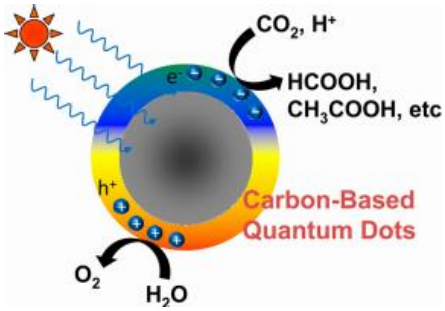


Figure 19 : *Représentation d'une nanoparticule de carbone quantum dots, C-Dots (tiré de [89])*

Une autre famille de photocatalyseurs hétérogènes a connu un engouement important ces dernières années, les polymères organiques conjugués. Cette classe de photocatalyseurs composée principalement des nitrides de carbone graphitiques, les *g*-C_3N_4, sont des polymères semi-conducteurs entièrement carbonés sont capables de photocataliser la réduction des protons en dihydrogène sous irradiation de lumière visible ; malgré que le mécanisme d'action soit encore non-élucidé. Cette partie sera développée dans le premier chapitre de cette thèse.

Ainsi, de bons catalyseurs pour chacune de ces deux réactions ont été découverts et l'aboutissement de ces recherches serait de réussir à combiner ces deux parties dans un système photocatalytique complet de la décomposition de l'eau en dioxygène et dihydrogène.

3) Système complet de décomposition de l'eau

Il existe deux types principaux de dispositifs pour la dissociation de l'eau, le premier associe une cellule photovoltaïque à une cellule électrochimique. Dans ce cas, un potentiel électrique est créé par effet photovoltaïque (cf chapitre sur la technologie photovoltaïque) et est transféré à une cellule électrochimique. Une des deux demi-réactions de dissociation de l'eau est alors électrocatalysée au niveau de cette cellule électrochimique. Une électrode cathodique réalisera la catalyse de la réduction des protons en dihydrogène, et une anode catalysera l'oxydation de l'eau.

[88] P. Yang, J. Zhao, J. Wang, H. Cui, L. Li, et Z. Zhu, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 21332
[89] K. A. S. Fernando, S. Sahu, Y. Liu, W. K. Lewis, E. A. Guliants, A. Jafariyan, P. Wang, C. E. Bunker, et Y.-P. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 8363
[90] S. Cao et J. Yu, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, **2016,** *27*, 72
[91] A. L. Luna, E. Novoseltceva, E. Louarn, P. Beaunier, E. Kowalska, B. Ohtani, M. A. Valenzuela, H. Remita, et C. Colbeau-Justin, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, *191*, 18
[92] B. C. M. Martindale, G. A. M. Hutton, C. A. Caputo, et E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 6018

Le second type de dispositif envisageable est la cellule photoélectrochimique de dissociation de l'eau schématisée dans la Figure 20. Dans ce dispositif tout-en-un, les deux demi-réactions de dissociation de l'eau sont catalysées par deux électrodes distinctes et séparées spatialement. La photoanode réalise l'oxydation de l'eau sous irradiation lumineuse et fournit les électrons nécessaires à la cathode pour réaliser la production de dihydrogène, de manière électrocatalytique le plus souvent. Une membrane sépare ces deux compartiments contenant des électrolytes, tout en étant perméable au flux de protons.

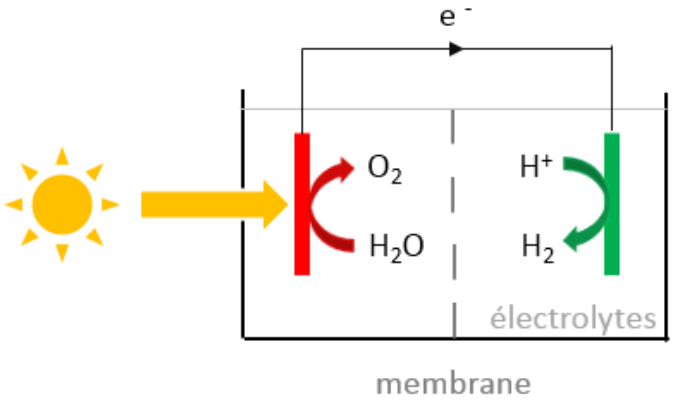


Figure 20 : *Représentation d'une cellule photoélectrochimique pour la décomposition de l'eau en O_2 (à la photoanode en rouge) et H_2 (à la cathode en vert) sous irradiation lumineuse.*

Les premiers essais sur un dispositif de ce genre ont été publiés en 1998 par une équipe du National Renewable Energy Laboratory. Dans cette cellule photoélectrochimique présentant une bonne efficacité, une cathode de platine a été associée à une photoanode multicouche composée de GaInP. Les composants se sont malheureusement révélés instables et trop chers, arrêtant le développement de cette cellule.[93]

Quatre ans plus tard, en 2002, l'équipe d'Arakawa a publié un système mimant le mécanisme en Z de la photosynthèse naturelle, composé de deux poudres de catalyseurs en suspension dans une solution aqueuse contenant un couple de médiateurs redoxs, IO_3^-/ I^-. Ils ont démontré que la photodissociation de l'eau sous irradiation de lumière visible était réalisée,[94] avec la réduction des protons prenant place au niveau du site Pt–$SrTiO_3$ dopé au Cr–Ta, et l'oxydation de l'eau au niveau du photocatalyseur Pt–WO_3.

En 2009, l'équipe de Kudo a publié un dispositif de décomposition de l'eau sous irradiation de lumière visible n'utilisant pas de réactif sacrificiel et présentant un des plus hauts rendements quantiques jamais reporté.[95] En effet le ($Ga_{82}Zn_{18}$) ($N_{82}O_{18}$) donne un rendement quantique de 5,9 %. Des modifications dans la synthèse de ce matériau ont permis de réduire le nombre de défauts qui réagissaient comme des sites de recombinaison de charges, permettant ainsi d'augmenter l'activité du catalyseur hétérogène. Ce catalyseur a également été dopé avec du Rh_2-$yCryO_3$ à 2,5 % massique en Rh et 2 % massique en Cr, afin d'obtenir de meilleurs performances pour ces réactions.[96]

[93] O. Khaselev et J. A. Turner, *Science*, **1998**, *5362*, 425
[94] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe et H. Arakawa, *J. of Photochem. and Photobio. A: Chemistry*, **2002**, *148*, 71
[95] A. Kudo et Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, *38*, 253
[96] K. Maeda, K. Teramura, et K. Domen, *J. Catal.*, 2008, *254*, 198

Peu après, plusieurs composés moléculaires à base de Cobalt (II) tris(bipyridine), de cobalt coordinés à des polyamines cycliques ou de cobaloximes ont été reportés pour la catalyse homogène de ces deux réactions par les équipes de Fontecave et Artero (Fig. 21).[97]

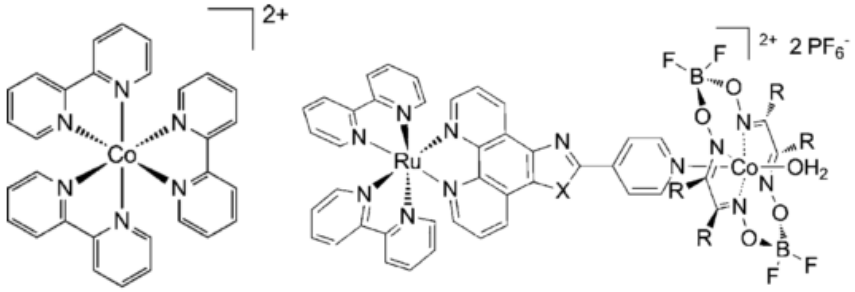


Figure 21 : *Complexe de cobalt tris(bipyridine) (gauche) et système photocatalytique à base de cobaltoximes (droite) (tiré de [97])*

Une cellule comportant une anode composée d'un film de RuO_2 et une cathode à base d'un électrocatalyseur de rhodium a également été reportée en 2015.[98] Toutefois, la stabilité sur le long terme de ce système très couteux mais très efficace, reste un problème important qui doit être réglé.

A l'heure actuelle, le système le plus abouti technologiquement est la feuille artificielle de Nocera qui date de 2011 et associe une cellule photovoltaïque à deux électrodes comme nous pouvons le voir dans la Figure 22.[79] Ce système en cours de commercialisation se compose d'éléments abondants assemblés via trois jonctions photovoltaïques de silicone amorphe et comprend des catalyseurs de la production d'hydrogène et de la production de dioxygène à partir de molécules d'eau. La réduction des protons est catalysée par un alliage de NiMoZn et la catalyse de l'oxydation de l'eau est réalisée par un cluster de cobalt phosphate appelé Co-OEC (cf partie catalyse hétérogène de l'oxydation de l'eau).

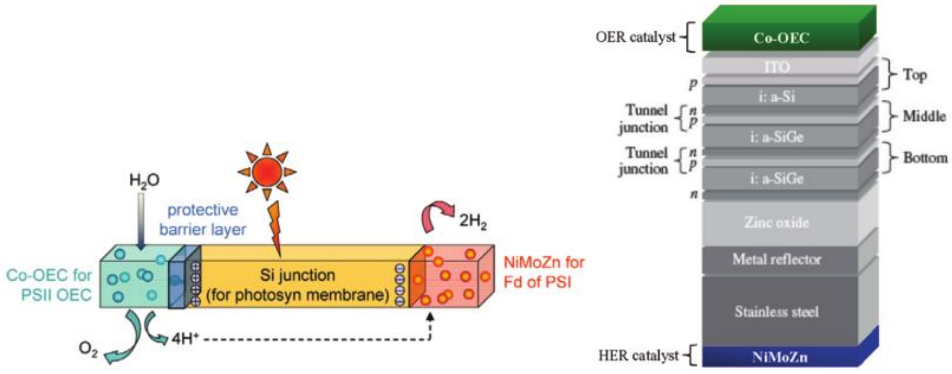


Figure 22 : *Structure de la feuille artificielle de Nocera, détails des couches du matériau (droite) (tiré de [79])*

[97] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, et M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, ***2011***, *32, 7238*
[98] M. M. May, H.-J. Lewerenz, D. Lackner, F. Dimroth, et T. Hannappel, *Nature Communications,* **2015**, *6,* 8286

Au cours de cette thèse, deux objectifs principaux ont été développés afin d'accroitre l'intérêt et l'utilisation de la photosynthèse artificielle comme étant l'une des solutions à la transition énergétique, grâce à la production de combustibles

Tout d'abord, nous avons cherché à trouver de nouveaux matériaux pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible. Ce travail vise à diversifier la gamme des matériaux utilisés en photosynthèse, par le recours à des matériaux non métalliques et donc peu cher, qui soient robustes et efficaces. Nous avons également étudié une synthèse originale de catalyseurs hétérogènes classiques pour la photo-oxydation de l'eau, afin d'améliorer leurs efficacités et d'aborder une nouvelle stratégie pour la synthèse de ce type de matériaux.

Le second objectif de ce travail a été d'essayer de comprendre les processus mis en jeu lors de réactions photocatalysées. Pour cela un nouveau montage a été développé, permettant de suivre et de caractériser l'accumulation de deux séparations de charge photo-induites dans un système moléculaire. Ces études devraient permettre d'améliorer la compréhension du mécanisme de photocatalyse de réactions mettant en jeu plusieurs transferts électroniques photo-induits et ainsi aider au design rationalisé de systèmes photocatalytiques actifs et stables.

Chapitre 1 : *Polymères conjugués comme photocatalyseurs pour l'oxydation de l'eau*

La partie introduction permet d'illustrer la volonté des chercheurs de se tourner de plus en plus vers des catalyseurs hétérogènes qui soient robustes et efficaces. De plus, les catalyseurs hétérogènes peuvent permettre de réaliser de nombreux cycles de photocatalyse de manière efficace et reproductible. Il est donc très intéressant d'investiguer l'apport de la chimie des matériaux dans le domaine de la photocatalyse, pour la production de combustibles solaires. Nous allons d'abord aborder l'utilisation d'un polymère conjugué et dans un second temps le recours à des oxydes de cobalt afin de réaliser la réaction d'oxydation de l'eau par photocatalyse sous irradiation de lumière visible.

I. Les polymères organiques semi-conducteurs pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau

1) Les polymères organiques pour la photocatalyse : état de l'art

Au cours des 40 dernières années, le domaine des matériaux pour la photocatalyse s'est incroyablement développé, et les recherches ont jusqu'ici principalement concernées les oxydes métalliques.[99] Dans cette communauté qui ne cesse de grandir, certains groupes ont commencé à développer une nouvelle classe de photocatalyseurs hétérogènes, les polymères organiques. L'utilisation de polymères organiques pour la photocatalyse des réactions de dissociation de l'eau commence à énormément intéresser les chercheurs, mais n'en est qu'à ses débuts. Quelques premiers résultats encourageants ont été accomplis avec ces composés qui ne comportent ni cœur métallique ni co-catalyseur.

a) Les *g*-C_3N_4

A l'heure actuelle, le polymère le plus développé pour la photocatalyse et la conversion énergétique est le nitride de carbone graphitique, le *g*-C_3N_4.[100] La Figure 23 représente la structure de ce polymère semi-conducteur, thermodynamiquement et chimiquement stable, qui ne présente aucun métal et possède une surface plane ayant des similarités avec le graphène.

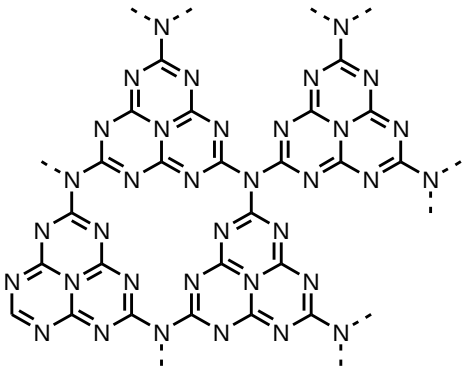


Figure 23 : *Structure du nitride de carbone graphitique, g-C_3N_4 (tiré de [100]).*

Ce matériau organique est capable de photocataliser une large variété de réactions chimiques dont la production de dihydrogène à partir de l'eau. En effet, la valeur expérimentale de son band-gap

[99] H. Remita, Techniques de l'ingénieur, Innovations marquantes 2016 - Matériaux & chimie
[100] Y. Wang, X. Wang, et M. Antonietti, *Angew. Chem.*, **2012**, 68

est de 2,7 eV, ce qui correspond à une absorption de lumière dans le proche UV et le bleu. De plus, les positions de ses bandes de valence et de conduction intègrent théoriquement les potentiels des réactions d'oxydation de l'eau et de réduction des protons comme on peut le voir dans la Figure 24.

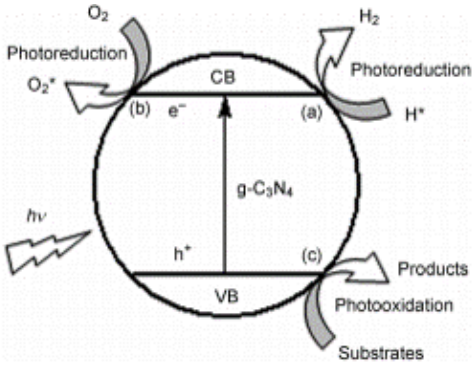


Figure 24 : *Représentation du band-gap du g-C_3N_4 (tiré de [101])*

Le groupe d'Antonietti a consacré beaucoup d'énergie à étudier le *g*-C_3N_4, surtout pour la production de dihydrogène à partir de molécules d'eau sous irradiation de lumière visible et en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel.[101] Ce polymère a été modifié, dans le but d'améliorer ses capacités photocatalytiques. Par exemple, sa texture a été modifiée afin de le rendre mésoporeux et ainsi augmenter sa surface spécifique.[100] Il a également été dopé au souffre ($C_3N_{4-x}S_x$) ou au bore en remplaçant certains atomes d'azote, et parfois même dopé au platine, au ruthénium, au cuivre ou au fer.[102,103] Ces polymères modifiés ont permis de réaliser la photocatalyse de l'oxydation de plusieurs substrats organiques et la photo-dégradation de polluants,[100] mais malheureusement les expériences menées ont montré que le *g*-C_3N_4 ne pouvait pas catalyser l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible sans l'aide d'un autre catalyseur additionnel. Ainsi, même si les calculs semblent montrer que le *g*-C_3N_4 est capable de décomposer l'eau en H_2 et O_2, ce polymère nécessite d'être dopé avec des nanoparticules de platine ou avec du RuO_2 pour former un système efficace de la décomposition de l'eau sous irradiation de lumière visible.[104] Par exemple, dans une tentative de produire des analogues du PSII et du PSI de la photosynthèse naturelle, deux systèmes parallèles ont été développés associant le *g*-C_3N_4 et deux différents oxydes métalliques, le $BiVO_4$ et le WO_3.[105]

Récemment, l'équipe de Liu a montré qu'un alliage nanocomposite de C-Dots déposés sur le polymère *g*-C_3N_4, C-Dots@*g*-C_3N_4, était capable de photocataliser la dissociation de l'eau en dihydrogène et dioxygène sous irradiation lumineuse visible (Fig. 25).[106] Ce processus semble se dérouler en deux étapes : une première oxydation d'une molécule d'eau à deux électrons catalysée par le *g*-C_3N_4 pour former de l'eau oxygénée et du dihydrogène, suivie de la dismutation de l'eau oxygénée en eau et dioxygène catalysée par les C-Dots.

[101] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, et M. Antonietti, *Nat. Mat.*, **2009**, *8*,76
[102] Y. Wang, H. Li, J. Yao, X. Wanga, et M. Antonietti, *Chem. Sci.,* **2011***, 2,* 446
[103] Z. Li, C. Kong, et G. Lu, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 56
[104] J. Wirth, R. Neumann, M. Antonietti, et P. Saalfrank, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2014**, *16*, 15917
[105] J. Martin, P. J. T. Reardon, S. J. A. Moniz, et J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.,* **2014***, 136, 12568*
[106] J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S. T. Lee, J. Zhong, Z. Kang, *Science*, **2015**, *347*, 970

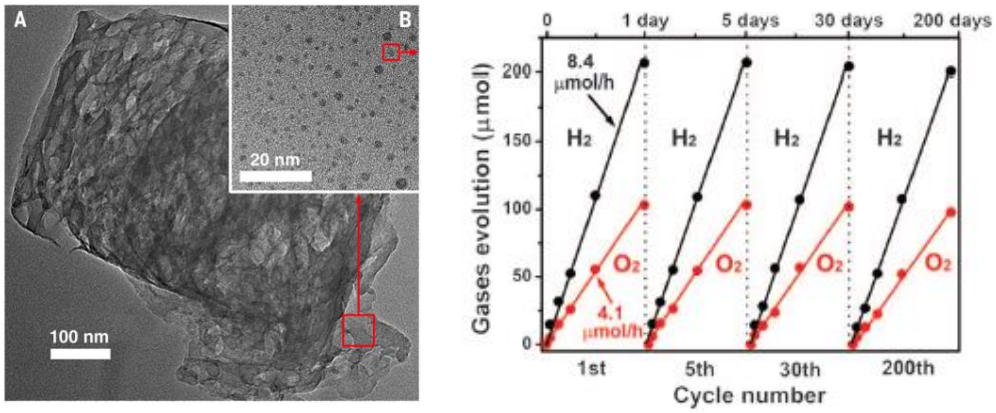


Figure 25 : *Image MET de l'alliage C-Dots@g-C_3N_4 (gauche) et la production d'H_2 et d'O_2 par photo-décomposition de l'eau sous irradiation visible par le C-Dots@g-C_3N_4 (droite) (tiré de [106])*

L'efficacité de conversion de l'énergie solaire par cet alliage a été reportée comme étant de 2,0 % approximativement sous irradiation à 470 nm.[106] C'est à l'heure actuelle l'exemple le plus prometteur d'utilisation des nitrides de carbone graphitiques pour la photocatalyse sous irradiation visible de la décomposition de l'eau.

b) Autres exemples : poly-BBL et polymères microporeux conjugués (CMP)

Hormis les nitrides de carbone graphitiques, il existe deux exemples assez récents de polymères utilisés en photocatalyse, ce sont le poly(benzimidazobenzophénanthroline) (poly-BBL) et les polymères microporeux conjugués (CP-CMP).
Le poly-BBL, représenté dans la Figure 26, est un polymère conjugué qui est connu pour sa grande stabilité. L'équipe de Sivula a reporté en 2015 ses capacités photoanodiques pour l'oxydation de l'eau en présence d'un accepteur d'électrons sacrificiel.[107]

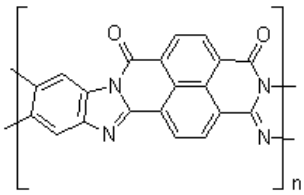


Figure 26 : *Polymère poly-BBL (tiré de [107])*

Ils ont montré que le photocourant oxydatif créé sous irradiation de lumière visible d'électrodes de poly-BBL, était très dépendant de la morphologie de celles-ci, la morphologie étant liée à la technique de déposition. En effet les électrodes préparées par dip-coating (électrode trempée dans une solution de poly-BBL et séchée) présentent une épaisseur de film de 100 à 500 nm et ne produisent que très peu de photocourant oxydatif, contrairement à celles préparées par spray-déposition d'une épaisseur de film de 20 nm qui présentent une rugosité supérieure et un photocourant oxydatif beaucoup plus important. La Figure 27 permet de comparer les photocourants oxydatifs de ces deux types d'électrodes de poly-BBL en fonction de la technique de déposition utilisée.

[107] P. Bornoz, M. S. Prévot, X. Yu, N. Guijarro, et K. Sivula, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 15338

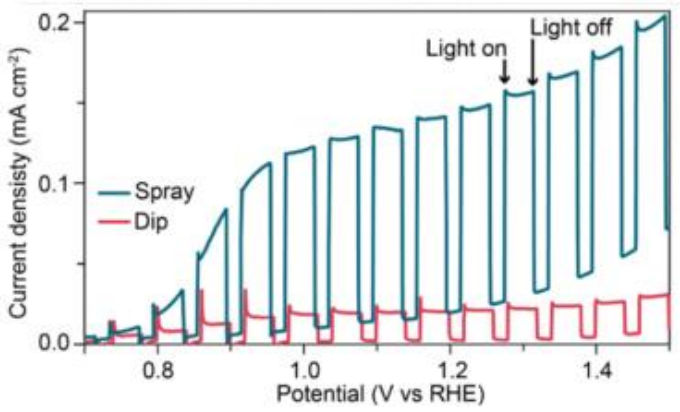


Figure 27 : *Photocourant oxydatif d'électrodes de poly-BBL de différentes morphologies, dans une solution aqueuse d'électrolyte sacrificiel (0,5 M Na_2SO_3) de pH 7 et à une vitesse de scan de 10 mV.s^{-1} (tiré de [107]).*

Avec ce polymère, la détection de dioxygène a été un échec et les auteurs pensent que les molécules d'eau seraient transformées en H_2O_2 mais sans être capable de détecter ce composé. Les auteurs ont toutefois détecté des radicaux °OH qu'ils proposent issus de l'eau oxygénée H_2O_2.
En revanche, lorsque le matériau semi-conducteur de poly-BBL est déposé sur une surface de TiO_2, suivi par le dépôt d'un catalyseur à base de cobalt-nickel connu pour ses propriétés catalytiques pour l'oxydation de l'eau, afin de former le matériaux composite TiO_2/poly-BBL/cat CoNi, le dégagement d'O_2 a pu être mis en évidence.[107] Cela laisse penser que malgré le courant photoanodique détecté pour le poly-BBL, celui-ci n'est pas capable de réaliser seul la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible.

Un autre exemple de polymère étudié pour la photodissociation de l'eau est les CP-CMP qui sont des Polymères organiques Conducteurs Microporeux et Conjugués.[108] La voie de synthèse de ces CP-CMP, illustrée dans la Figure 28, permet de faire varier les quantités de chaque sous-unité et ainsi d'accéder à plusieurs polymères de band-gaps très variés allant de 1,94 eV à 2,95 eV.

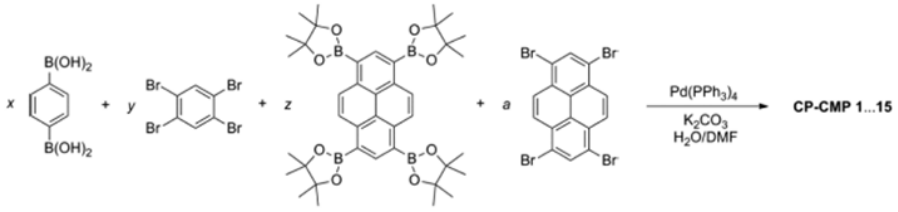


Figure 28 : *Voie de synthèse des polymères de type CP-CMP (tiré de [108])*

Ces polymères sont robustes et efficaces pour la production de dihydrogène à partir de molécules d'eau sous irradiation lumineuse, sans co-catalyseur et en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel, la diéthylamine (Fig. 29). L'équipe de Sprick a fait une observation intéressante, le plus efficace de ces polymères n'est photo-actif que sous irradiation de lumière visible (λ > 420 nm) et pas ultraviolette, ce qui est assez rare. Malheureusement aucune efficacité pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau n'a été démontrée pour ces polymères.

[108] R. S. Sprick, J.-X. Jiang, B. Bonillo, S. Ren, T. Ratvijitvech, P. Guiglion, M. A. Zwijnenburg, D. J. Adams, et A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 3265

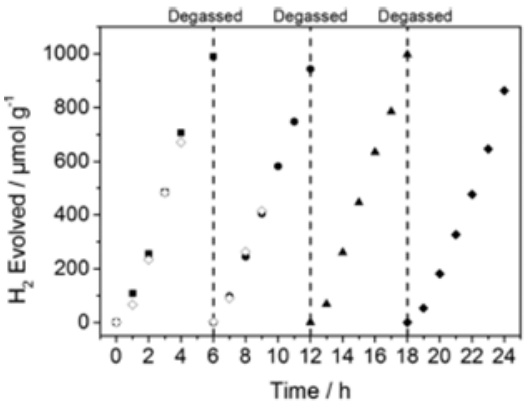


Figure 29 : *Production d'H_2 photocatalysée sous irradiation visible par le plus efficace des CP-CMP à partir d'une solution aqueuse contenant 20 vol. % de diéthylamine comme donneur d'électrons sacrificiel (tiré de [108])*

Un exemple récent de photocatalyse par un polymère conjugué, est celui de Wang et *al.*.[109] Ils ont développé un photocatalyseur bidimensionnel constitué d'un polymère microporeux conjugué hybride (aza-CMP) capable de réaliser la production de dihydrogène et de dioxygène à partir de molécules d'eau. La Figure 30 reprend la synthèse de ce composé aza-CMP à partir du 1,2,4,5-benzènetétramine et de l'hexacétocyclohéxane. La catalyse de l'oxydation de l'eau en dioxygène a été rendue possible par la déposition simultanée de co-catalyseurs, les $Co(OH)_2$, au cours de la synthèse du polymère.

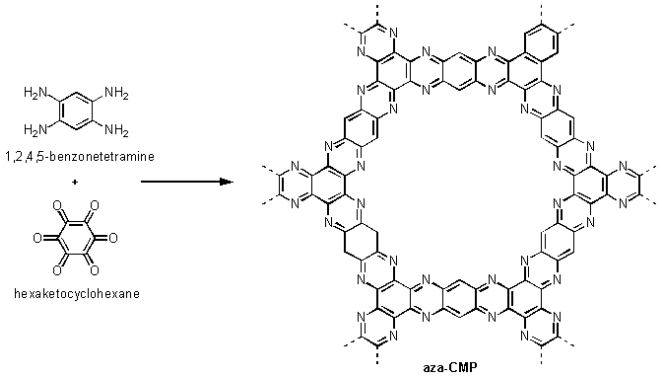


Figure 30 : *Synthèse du aza-CMP (tiré de [109])*

L'équipe de Wang a par la suite rapporté la synthèse de deux nouveaux polymères microporeux conjugués sous forme de nano-feuillets dits CP-CMP, le PTEPB et le PEPB, par catalyse au cuivre(I) (Fig. 31 gauche). Ils ont montré que grâce à l'optimisation des paramètres de synthèse, la forme cyclisée était majoritairement obtenue, malgré que de nombreux sites réactifs soient présents dans le monomère.[110]

Il a été montré que ces CP-CMP étaient les premiers polymères organiques conjugués capables de réaliser la dissociation complète de l'eau en dioxygène et dihydrogène sous irradiation de lumière visible. Les production de dihydrogène et de dioxygène ont été suivies par chromatographie gazeuse et sont illustrées dans la Figure 31 droite. Comme attendu, la quantité de dihydrogène produit est deux fois plus grande que celle de dioxygène libérée.

Le PTEPB s'est révélé être plus actif que le PEPB, avec un band-gap de 2,85 eV et un rendement

[109] L. Wang Y. Wan, Y. Ding, Y. Niu, Y. Xiong, X. Wu, et H. Xu, *Nanoscale*, **2017**, *9*, 4090

[110] L. Wang, Y. Wan, Y. Ding, S. Wu, Y. Zhang, X. Zhang, G. Zhang, Y. Xiong, X. Wu, J. Yang, et H. Xu, *Adv. Mater.*, **2017**, 1702428

solaire-vers-combustible de 10,3% à la longueur d'onde de 420 nm et de 0,6% sur la plage de longueurs d'onde 420-800 nm.

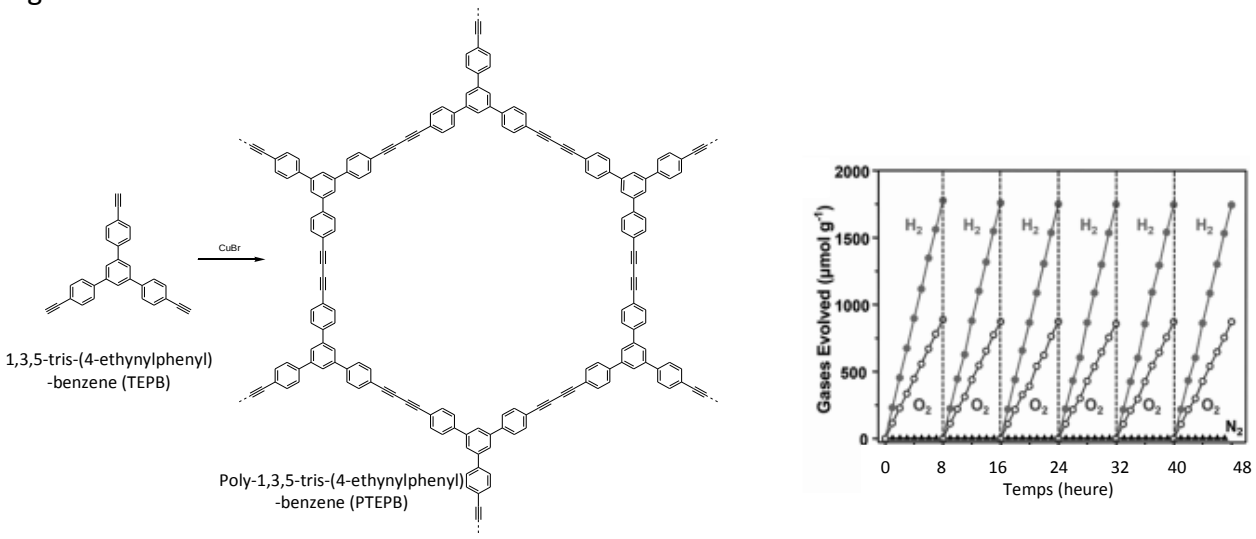


Figure 31: *(gauche) Synthèse du PTEPB par catalyse au Cu(I) à partir du monomère TEPB ; (droite) Production des gaz issus de la photocatalyse de la dissociation de l'eau par le PTEPB (tiré de [110])*

Toutefois certaines questions se posent quant à la composition de ces polymères, et si la catalyse ne serait pas réalisée ou aidée par des impuretés résiduelles. En effet l'incidence des traces de cuivre (I) résiduelles sur l'activité photocatalytique est restée peu étudiée, et les analyses élémentaires effectuées sur les deux polymères révèlent un écart de masse non expliqué entre la masse théorique et la masse réelle. De plus, le mécanisme d'action de ces photocatalyseurs reste encore non élucidé malgré des calculs DFT permettant de situer les potentiels sites réactifs.

Ainsi, les polymères organiques ont rejoint le groupe assez restreint de systèmes capables de convertir l'eau en combustibles sous irradiation de lumière visible. Les récentes découvertes faites par le groupe de Wang illustrent tout l'engouement des chercheurs et le potentiel de la production de combustibles par photocatalyse réalisée par des polymères organiques conjugués sous irradiation de lumière visible. Il subsiste malgré tout encore beaucoup de flou sur les mécanismes réactionnels mis en jeu avec ces photocatalyseurs hétérogènes.

2) Le PDPB : photocatalyse de la dégradation de substrats organiques

Récemment une nouvelle classe de polymères organiques a été développée par le groupe de Hynd Remita au LCP de l'Université Paris Sud. Le poly-1,4-diphénylbutadiyne ou PDPB est un polymère issu de la famille des poly(diacétylènes) et se synthétise à partir du monomère 1,4-diphénylbutadiyne (DPB) comme illustré dans la Figure 32. Il possède une structure entièrement carbonée et est de ce fait hydrophobe. La polymérisation du DPB en PDPB peut être réalisée par irradiation UV en présence d'un initiateur radicalaire le BME, ou par rayonnement Gamma, permettant de former un polymère possédant une alternance de doubles et triples liaisons trans, ce qui en fait un système polymérique conjugué semi-conducteur.

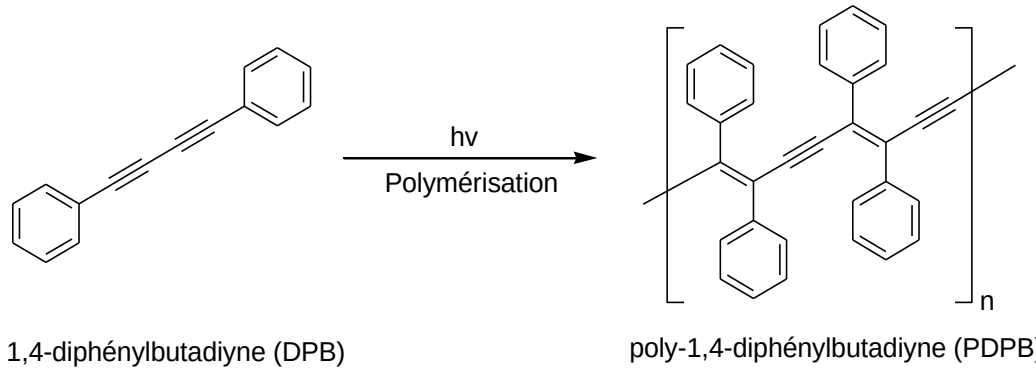


Figure 32 : *Schéma de synthèse du PDPB à partir du monomère de DPB*

Dans une étude publiée en 2015, il a été reporté la synthèse contrôlée de plusieurs oligomères de PDPB allant de 4 à 8 sous-unités selon la quantité de monomère et la durée ou la dose d'irradiation utilisée. Cette synthèse en milieu confiné dans des mésophases hexagonales a permis de maitriser la longueur des chaines de polymères formés ainsi que de définir leurs dimensions. En effet, ces polymères, dits nanostructurés, possèdent une structure en 2 dimensions en forme de fibres au lieu d'être des feuillets 3D, dont le diamètre peut être contrôlé en modulant le diamètre des mésophases hexagonales utilisées. Cette mise en forme a été possible grâce à la polymérisation dans les mésophases hexagonales qui ont servi de moule/mise en forme.
La Figure 33 représente une micelle hexagonale (gauche) ainsi que les images MEB (centre) et MET (droite) de l'octamère de PDPB nanostructuré.

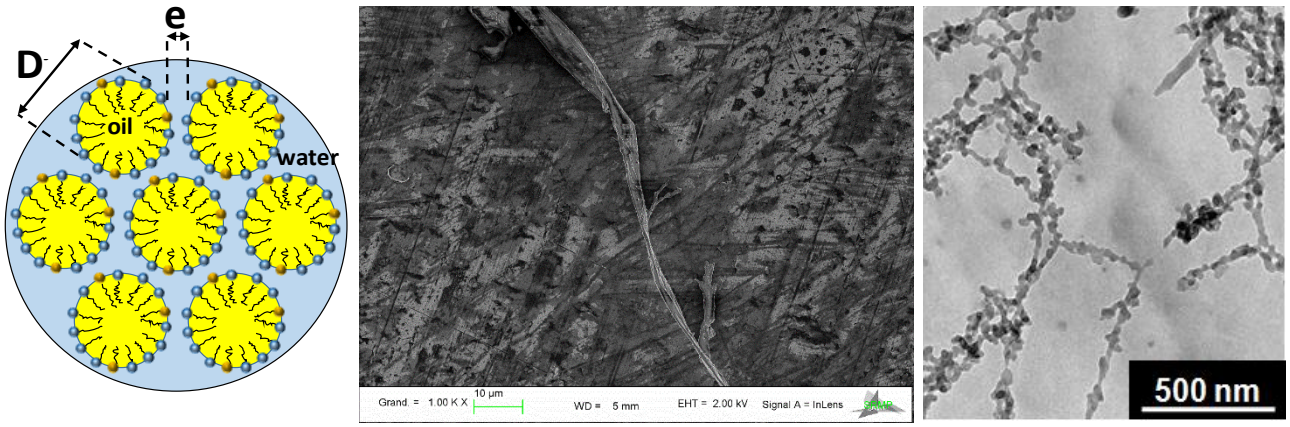


Figure 33 : *Représentation de la mésophase hexagonale servant de template lors de la synthèse du PDPB nanostructuré (gauche) ; image en MEB (centre) et en MET (droite) des fibres de PDPB nanostructuré.*

De plus, il a été montré que l'octamère de PDPB nanostructuré, oligomère de 8 sous-unités, était capable de réaliser de manière très efficace la photodégradation de polluants de l'eau tels que le méthyl orange ou le phénol, sous irradiation de lumière UV ou visible.[111] Son activité photocatalytique sous lumière visible est supérieure à celle du TiO_2 plasmonique (modifié par des nanoparticules d'argent), ce qui est assez remarquable.

Le point important dans cette étude est que la capacité photocatalytique du PDPB résulte de sa nanostructuration en fibres d'environ 19 nm de diamètre et de quelques micromètres de longueur. En effet, le PDPB non polymérisé dans les micelles, que l'on appelle « bulk », ressemble plutôt à des

[111] S. Ghosh, N. A. Kouamé, L. Ramos, S. Remita, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, P. Beaunier, F. Goubard, P.-H. Aubert, et H. Remita, *Nat. Materials*, **2015,** 505

sphères micrométriques et présente une activité photocatalytique très faible; alors que le PDPB nanostructuré, dénommé PDPB Ns, possèdent une activité très remarquable sous irradiation de lumière UV ou visible.
Le PDPB non-nanostructuré, ou bulk, semble présenter de nombreux défauts qui vont agir comme des sites de recombinaison des porteurs de charges. De plus, la surface spécifique du polymère nanostructuré est plus grande, ce qui permet un rendement de conversion de la lumière plus important pour le PDPB nanostructuré que pour le PDPB bulk.

L'octamère de PDPB absorbe la lumière du proche UV ainsi qu'une grande partie du visible comme on peut le voir dans la Figure 34 gauche.

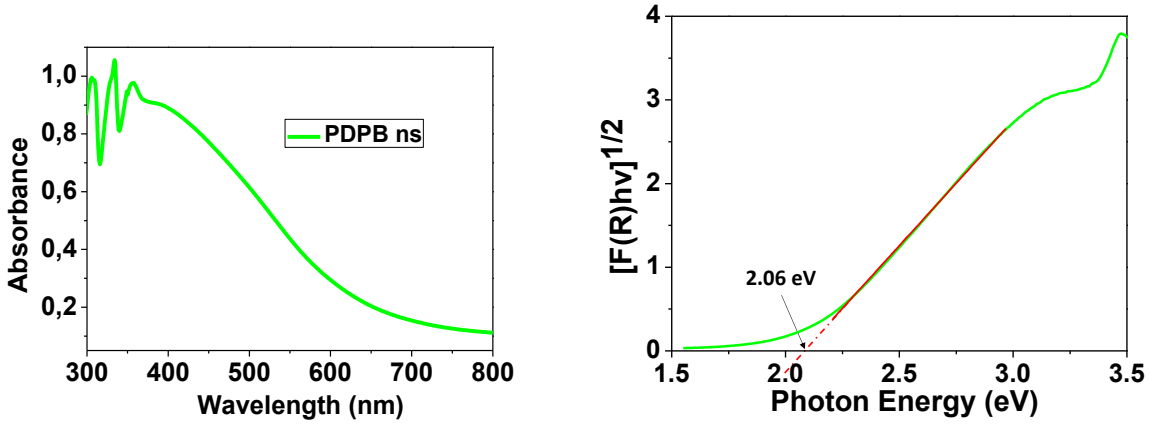


Figure 34 : *Spectre d'absorption solide de l'octamère PDPB nanostructuré (gauche); diagramme Kubelka-Munk du PDPB Ns (droite, réalisé par Dita Floresyona).*

D'après le diagramme de Kubelka-Munk du polymère nanostructuré on peut déduire une valeur de band-gap de 2,06 eV (Fig. 34 droite). L'équation de Kubelka-Munk permet de convertir les données du spectre de réflexion diffuse, en données d'absorption. En traçant le diagramme des données obtenues, le band-gap peut être lue sur l'axe d'énergie du photon incident en prolongeant la partie linéaire du graphe. Les études de voltamétrie cyclique ont permis de déterminer le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence du PDPB Ns comme étant à -0,58 V et 1,37 V (vs SHE à pH 7) respectivement. Le band-gap mesuré par voltamétrie cyclique vaut donc 1,95 eV pour le PDPB nanostructuré et 1,66 eV pour le PDPB bulk.[111]
Ces valeurs sont en accord avec la valeur de 1,81 eV du band-gap obtenue par calculs DFT (Density Functional Theory) de la structure de l'octamère de PDPB.

Les positions des bandes de conduction et de valence du PDPB Ns, ainsi que la valeur de son band-gap suggèrent que, d'un point de vue thermodynamique, le PDPB nanostructuré pourrait catalyser les réactions de décomposition de l'eau sous irradiation lumineuse visible comme représenté dans la Figure 35.

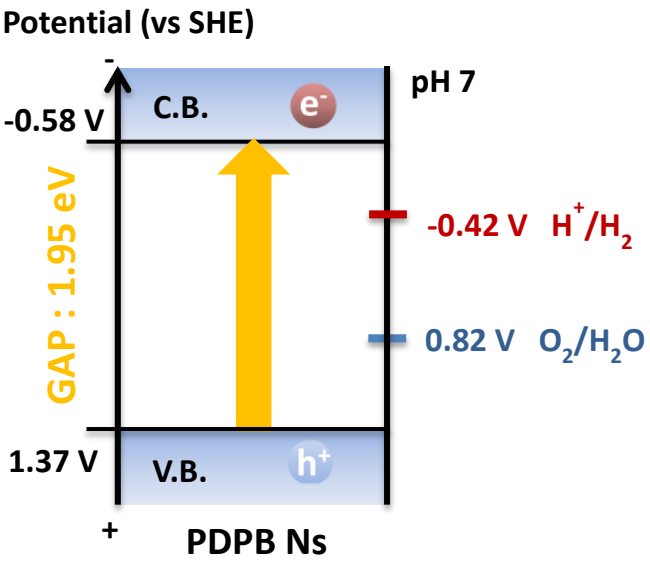


Figure 35 : *Diagramme énergétique des niveaux évalués de la bande de valence (V.B.) et de la bande de conduction (C.B.) du polymère PDPB Ns, vis-à-vis des réactions de décomposition de l'eau.*

De plus, le mécanisme de photodégradation des substrats organiques a également été élucidé. Ces photodégradations sont réalisées par oxydation complète des polluants organiques par l'oxygène superoxyde ($O_2^{\bullet -}$) issu de la réduction du dioxygène au niveau de la bande de conduction du polymère sous irradiation. Les électrons servant à la formation des ions superoxydes par réduction du dioxygène, sont proposés comme étant issus de l'oxydation de l'eau.
L'oxydation des substrats via les trous électroniques créés par l'irradiation au niveau de la bande de valence, ne représente qu'une part négligeable de la dégradation totale des polluants car l'ajout d'accepteur d'électrons inhibant la réduction du dioxygène en radical superoxyde, a eu pour conséquence d'inhiber presque totalement la dégradation des substrats.[112]

L'éventualité que le PDPB nanostructuré puisse réaliser la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible serait particulièrement intéressante pour la photosynthèse artificielle qui vise à utiliser la lumière solaire arrivant sur Terre pour extraire les électrons de l'eau et les utiliser pour former des combustibles tels que le dihydrogène.

[112] S. Ghosh, L. Ramos, S. Remita, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, P. Beaunier, F. Goubard, P.-H. Aubert, H. Remita, *New J. Chem.,* **2015**, *39*, 8311

II. Mesure de l'efficacité pour la photo-oxydation de l'eau : l'électrode de Clark

En général, lorsque l'on cherche à suivre la réaction d'oxydation de l'eau, on quantifie un des produits de cette réaction qui est le dioxygène O_2. La technique de mesure du dioxygène la plus répandue utilise la cellule de Clark à électrode de Platine, illustrée dans la Figure 36. Cet appareil permet de suivre la consommation ou la production de dioxygène en solution dans une cellule scellée grâce à une électrode placée au contact de la solution.[113]
L'électrode de Clark est formée d'une cathode de platine et d'une anode d'argent entre lesquelles une différence de potentiel de 0,7 V est maintenue. Une membrane en Téflon, perméable au dioxygène mais imperméable aux autres composés, permet d'assurer l'étanchéité entre l'électrolyte (sel de KCl) au niveau de l'électrode et la cellule de Clark contenant l'échantillon.

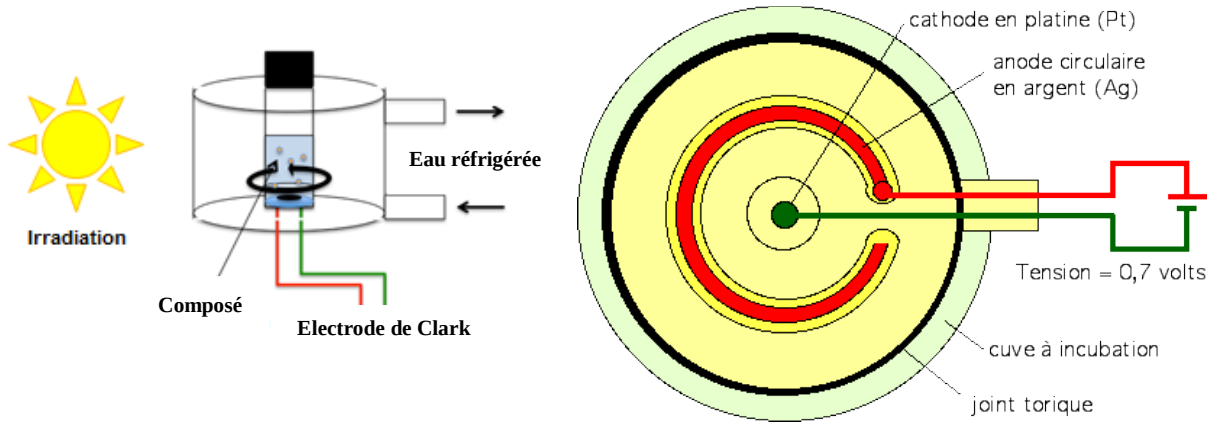


Figure 36 : *Schéma du montage de détection du dioxygène produit par photocatalyse de l'oxydation de l'eau (gauche) ; vue du dessus d'une électrode de Clark en platine (droite).*

Lors de la mesure, le dioxygène dissout en solution est réduit en ions hydroxydes par le platine au contact de la cathode selon l'Équation 1, tandis que l'électrolyte réagit avec l'anode d'argent pour fournir ces électrons (Équ. 2).

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^- \qquad \textbf{\textit{Équation 1}}$$

$$4\,Cl^- + 4\,Ag \rightarrow 4\,AgCl + 4\,e^- \qquad \textbf{\textit{Équation 2}}$$

Il en résulte un courant proportionnel à la concentration en dioxygène dans l'échantillon ; et une calibration de l'appareil permet la lecture directe de la concentration en dioxygène en µmol/L dans la solution contenue dans la cellule de Clark. L'échantillon est placé sous agitation afin de permettre la diffusion des gaz et d'homogénéiser la solution. De plus, la cellule de Clark possède une enceinte extérieure réfrigérante pour la circulation d'eau, ce qui permet d'éviter les fluctuations de températures sous irradiation. La cellule de Clark est également scellée, en bas par l'électrode et les joints, et en haut par un septum, ce qui permet d'analyser un système isolé et dans notre cas complètement anaérobique par dégazage de la cellule de Clark. En effet, pour quantifier la production de dioxygène il convient de se placer en absence de dioxygène dans le milieu étudié.
Les systèmes photocatalytiques étudiés pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sont placés sous irradiation lumineuse, de longueur d'onde et d'intensité dépendant de la lampe utilisée.

[113] L. C. Clark, R. Wolf, D. Granger, et Z. Taylor, *Journal of Applied Physiology,* **1953***, 6,* 189

III. Le PDPB Ns pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation visible

Au vu du potentiel du PDPB nanostructuré pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible, nous avons mené des études par électrode de Clark et chromatographie gazeuse afin de tester et d'étudier la capacité du polymère pour la production de dioxygène à partir de l'eau sous irradiation de lumière visible sans l'aide d'agent sacrificiel ou de composé métallique quelconque.

1) Études des capacités photocatalytiques sous irradiation de lumière visible

a) Effet de la nanostructuration en fibres sur l'activité photocatalytique

Les capacités photocatalytiques du PDPB ont été testées pour la réaction d'oxydation de l'eau pour les deux formes du polymère, le bulk et le nanostructuré en fibres (Ns). Les productions de dioxygène par les deux produits de synthèse du photocatalyseur sont reportées dans la Figure 37.

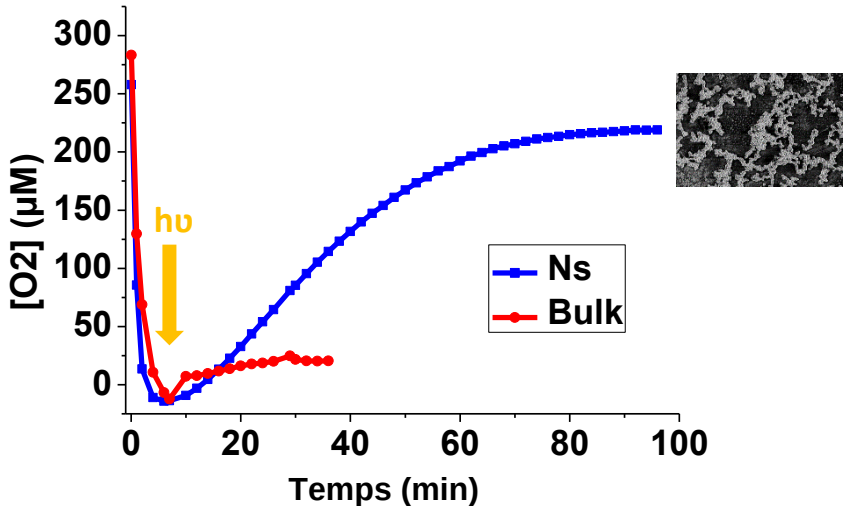


Figure 37 : *Mesure de l'oxygène produit par 2 mg d'octamère de PDPB nanostructuré (Ns = bleu) ou non (Bulk = rouge) dans 2 mL d'eau distillée sous irradiation de lumière visible (λ ≥ 450 nm).*

On peut voir que seul le matériau nanostructuré montre une activité vis-à-vis de la catalyse de l'oxydation de l'eau. En effet, sans cette polymérisation contrôlée par confinement dans une mésophase hexagonale, on peut voir que le polymère bulk n'a presque aucune activité photocatalytique sous irradiation visible comme cela a été reporté dans l'article de l'équipe de Remita.[111] En revanche, l'activité du PDPB nanostructuré est très importante car on peut voir qu'en moins de deux heures d'irradiation lumineuse visible, celui-ci est capable de saturer la cellule de Clark en dioxygène (cellule initialement dégazée), ce qui représente environ 20 % d'O_2 dans la solution.

Des prélèvements de la phase gazeuse au-dessus de la solution ont été injectés pour analyse par chromatographie gazeuse (CG) à chaque expérience, afin de vérifier que la production d'O_2 détectée par l'électrode de Clark correspondait bien au niveau de dioxygène quantifié par CG. L'aire du pic de dioxygène de l'air a été prise comme référence et la correspondance entre la mesure par électrode de Clark et par chromatographie phase gazeuse a été validée à chaque expérience.

L'étude de la photo-activation de l'oxydation de l'eau a été poursuivie avec le PDPB nanostructuré et nous avons exploré les conditions expérimentales de cette réaction, telles que le pH et la réutilisation du polymère par exemple.

b) Effet du pH du milieu sur l'activité photocatalytique du PDPB Ns

L'eau étant le substrat et le solvant de la réaction que nous étudions, il a semblé important de tester différents paramètres qui pouvaient influencer le comportement catalytique.
En général, l'oxydation de l'eau est plus facile à réaliser lorsque le pH est basique car les molécules d'eau sont sous forme d'anions hydroxydes OH^- qui sont chargés négativement et donc plus facilement oxydables. Or ce n'est pas ce qu'on l'on observe dans la Figure 38 qui représente les productions de dioxygène par notre système à différents pH de tampon.

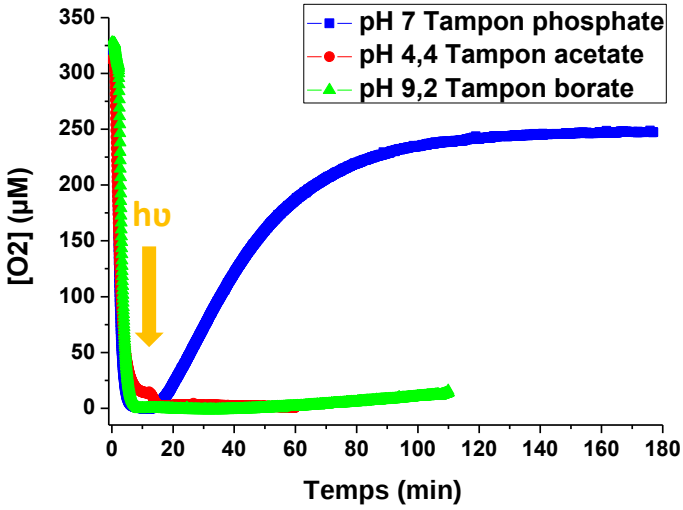


Figure 38 : *Mesure du dioxygène produit par 2 mg de PDPB Ns dans 2 mL de solution tampon 100 mM à différents pH sous irradiation de lumière visible ($\lambda \geq$ 450 nm)*

En effet la production d'O_2 n'est pas observée dans une solution de pH basique 9,2 (courbe verte) ni dans une solution de pH acide 4,4 (courbe rouge). Il n'y a que dans le cas d'une solution de pH neutre (courbe bleue) que cette réaction semble possible. Cela peut être expliqué par le fait que le potentiel de la réaction d'oxydation de l'eau dépend du pH de la solution aqueuse. De plus, l'activité du PDPB Ns semble être fortement liée à sa nanostructuration, qui va dépendre du milieu environnant. On peut ainsi penser que les milieux très ioniques, comme c'est le cas dans l'eau hors pH neutre, vont nuire à l'activité du PDPB Ns. La capacité du PDPB Ns à réaliser la catalyse de l'oxydation de l'eau va donc fortement dépendre du pH de la solution.
Une expérience pourrait être envisagée pour confirmer ces résultats, en utilisant le même tampon pour l'ensemble des tests de photo-production de dioxygène, couvrant l'ensemble de la gamme pH de 0 à 14. En effet cela permettrait de ne pas changer la nature des sels de tampon utilisés et ainsi de corréler les activités photocatalytiques du PDPB Ns uniquement à la variation de pH. Seul le tampon Britton–Robinson, aussi appelé BRB, peut couvrir une aussi large plage de pH, de pH 2 à pH 12. Ce tampon est une solution aqueuse contenant du H_3BO_3, du H_3PO_4 et du CH_3COOH dont le pH peut être modulé en ajoutant une solution de NaOH.[114]

[114] H. T. K. Britton et R. A. RobiNson, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1456–1462

c) Effet de la régulation du pH du milieu sur l'activité photocatalytique

Les premières études ont montré que le pH de la solution avait une grande influence sur l'activité photocatalytique du PDPB Ns. Or l'oxydation de l'eau est une réaction mettant en jeu des transferts électroniques couplés à des protons (Tab. 1 Introduction). Il semble donc intéressant d'étudier l'effet de la régulation du pH et donc de la concentration des protons sur l'activité du polymère. Pour cela nous avons comparé dans la Figure 39 les productions de dioxygène par le PDPB Ns sous irradiation de lumière visible à pH neutre avec et sans tampon (eau distillée).

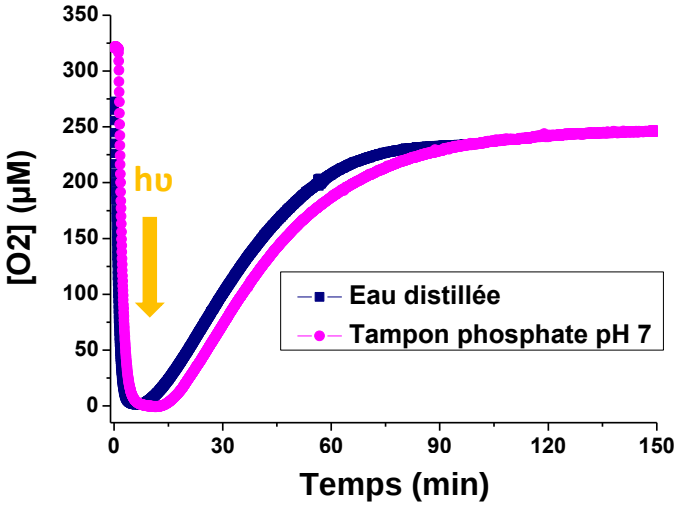


Figure 39 : *Mesure du dioxygène produit par 2 mg de PDPB nanostructuré dans 2 mL de solution aqueuse tamponnée 100 mM pH 7 (violet) ou d'eau distillée (bleu) sous irradiation de lumière visible ($\lambda \geq$ 450 nm)*

Les courbes de production d'O_2 par le photocatalyseur dans le cas de la régulation du pH et sans tamponnage du milieu sont très semblables, tant pour la vitesse de production que pour le niveau du plateau. De plus, dans toutes les expériences menées, en tampon ou non, le pH final des solutions est identique à moins d'une demi-unité de pH du pH initial et aucune tendance d'évolution du pH au cours des cycles photocatalytiques n'a pu être établie.
Ainsi la gestion des protons dégagés par l'oxydation de l'eau ne semblent pas être un problème dans notre système et les expériences ont été poursuivies dans l'eau distillée afin d'éviter toute interaction du système photocatalytique avec les ions du tampon.

d) Etude de l'activité photocatalytique du PDPB Ns sur plusieurs cycles

Une qualité importante et recherchée des catalyseurs hétérogènes est qu'ils peuvent être réutilisés de nombreuses fois sans perte d'activité. Il avait été montré que le PDPB nanostructuré était stable pour des applications en dépollution de l'eau, et ce, sur plusieurs cycles photocatalytiques.[110] Dans le cadre de la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation lumineuse visible, cet aspect a également été étudié et est illustré dans la Figure 40. Chaque cycle est séparé du suivant par un dégazage du système à l'azote, qui n'est pas illustré.

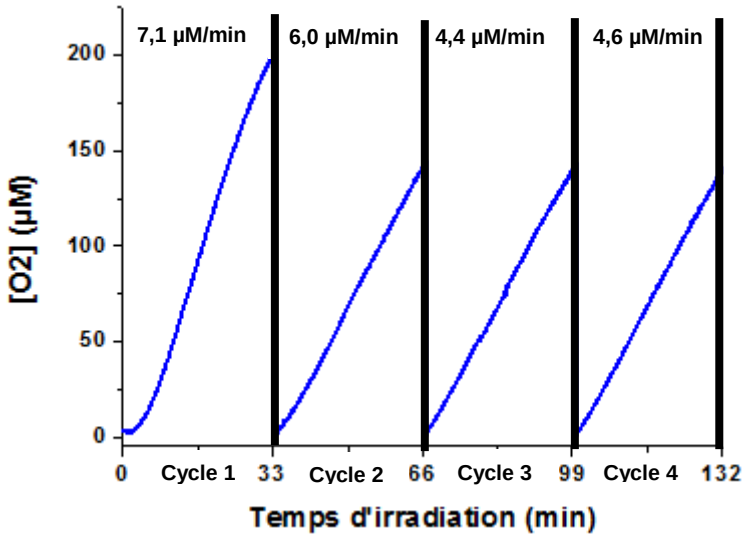


Figure 40 : *Quatre cycles de production de dioxygène par 2 mg de PDPB nanostructuré dans 2 mL d'eau distillée sous*

On peut constater que quatre cycles de production de dioxygène ont pu être réalisés avec le même échantillon de PDPB nanostructuré. Il semble y avoir une perte de 15 % d'activité après le premier cycle photocatalytique, puis les vitesses de production de dioxygène semblent se stabiliser sur les cycles suivants. Cela confirme que l'efficacité de ce matériau reste stable au cours des cycles photocatalytiques et ce malgré le temps passé sous irradiation. C'est une donnée très importante car elle permet d'entrevoir tout le potentiel des polymères conjugués semi-conducteurs pour des applications industrielles.

e) Effet de la régénération du milieu sur l'activité photocatalytique du PDPB Ns

Au cours d'une réaction, des sous-produits peuvent s'accumuler dans le milieu et il convient de tester l'influence du renouvellement du milieu aqueux sur l'efficacité photocatalytique du PDPB Ns pour l'oxydation de l'eau. Cela a été réalisé dans la Figure 41, en comparant la production d'O_2 photocatalysée au cycle 3 de réutilisation du polymère (afin d'accentuer les possibles différences) dans deux cas, celui où le milieu est changé entre chaque cycle et celui où le même milieu est conservé d'un cycle à l'autre.

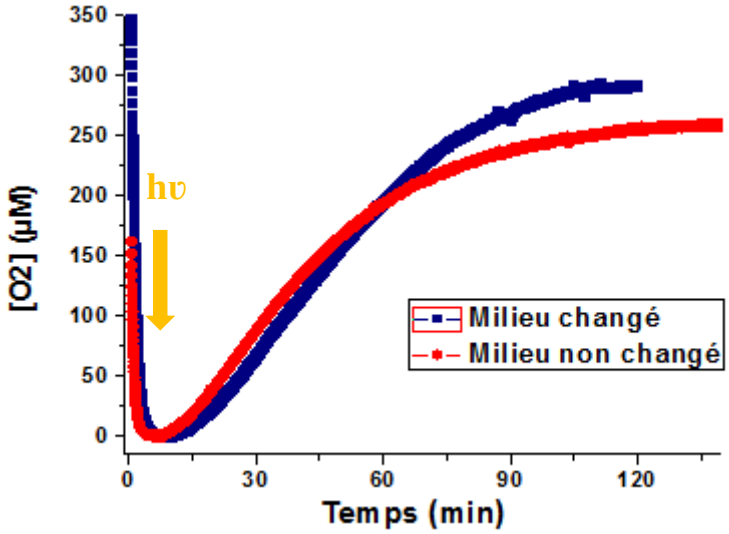


Figure 41 : *Comparaison de la production de dioxygène par 2 mg de PDPB nanostructuré au cycle 3 dans 2 mL d'eau distillée renouvelée (bleu) ou pas (rouge) sous irradiation visible (λ ≥ 450 nm).*

Comme on peut le voir, les deux courbes de production débutent de manière assez semblable mais la quantité finale de dioxygène produit est légèrement plus importante lorsque le milieu est renouvelé plutôt que lorsqu'il ne l'est pas. Ainsi on peut penser qu'il est bénéfique pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau par le PDPB Ns que la solution aqueuse soit renouvelée à chaque cycle.

f) Calculs d'efficacité de l'oxydation de l'eau par le PDPB Ns

Dans les 2 mL de solution contenues dans l'électrode de Clark, 250 µM O_2 (20% de saturation) sont produits par heure soit 0,5 µmol d'O_2. Si la loi d'Henry pour les gaz dans l'eau à 298,15 K est appliquée au dioxygène dans notre cas (Équ. 3), on peut établir que la concentration en dioxygène dans la phase gazeuse est de 7,86 mM soit 11,8 µmol d'O_2 dans le volume de 1,5 mL de la phase gazeuse (headspace) de la cellule de Clark.

$$[O_2]\ \text{solution} / [O_2]\ \text{phase gazeuse} = 3{,}181 \times 10^{-2} \qquad \textit{Équation 3}$$

Ainsi, la quantité d'O_2 totale produit par heure est d'environ **12,3 µmol** (0,5 + 11,8). La production est limitée par un plateau de pression et seule la première heure de production est prise en compte ici.

Dans le cas d'un catalyseur hétérogène, il est difficile de déterminer le nombre de sites catalytiques par mole de composé et donc impossible de calculer le nombre de TON (nombre de moles de produit formées par moles de catalyseur) ou le TOF (TON/temps de la catalyse).
Le fait que le PDPB nanostructuré puisse être réutilisé plusieurs fois est également à prendre en compte car cela augmente considérablement son activité globale.

En revanche, dans le cas de photocatalyses hétérogènes, le rendement quantique est en général utilisé pour établir l'efficacité d'un photocatalyseur et ainsi pouvoir le comparer à la littérature. Ce calcul permet de rapporter la quantité de produit formé à la quantité de photons lumineux absorbés. Malheureusement, dans le cas de l'utilisation de l'électrode de Clark, il est difficile d'établir la quantité de photons absorbés car la cellule contenant l'échantillon est entourée d'une enceinte de plexiglas contenant de l'eau, ce qui diminue considérablement le nombre de photons incidents sur l'échantillon. De plus, la cellule de Clark mesurant 1 cm de diamètre, aucun appareil que nous possédons ne permet de mesurer l'intensité lumineuse à l'intérieur de cette cellule.
Tout de même, nous avons tenté d'estimer un rendement quantique.
Quatre électrons sont produits par molécule de dioxygène, ce qui fait $2{,}4 \cdot 10^{19}$ électrons/heure. L'intensité de la lumière incidente (>450 nm) a été mesuré comme valant 1 W/cm^2 et la surface de la solution irradiée par la lumière est de 2 cm^2 (200 mm^2). Le flux incident de photon (en utilisant λ comme étant 500 nm) vaut alors $1{,}8 \cdot 10^{22}$ photons/heure. Le rendement quantique extérieur a donc été estimé à **0,13%**.
Pour la détermination du rendement quantique interne, le nombre de photons absorbés est nécessaire. Ce chiffre est difficile à établir de par la taille inhomogène des particules de PDPB Ns en solution. En approximant que la suspension contient des particules de taille moyenne de (0.5 mm)^3, une coupe transversale d'environ 4 mm^2 pour les 2 mg de polymère peut être estimée. En faisant l'hypothèse que chaque particule absorbe tous les photons incidents à sa surface, cela donne une absorption de 4 mm^2/200 mm^2 = 2% du flux incident de photons, soit $3{,}6 \cdot 10^{20}$ photons absorbés par heure. Ainsi, le rendement quantique interne peut être grossièrement calculé comme valant ($2{,}4 \cdot 10^{19}$ électrons/h) / ($3{,}6 \cdot 10^{20}$ photons/h) soit **6%**.

Ces calculs sont par cycle de photocatalyse et sur la gamme de longueurs d'onde allant de 450 nm à 800 nm.

Toutes ces études ont permis de vérifier notre hypothèse selon laquelle l'octamère de PDPB nanostructuré en fibres était capable à lui seul de capter l'énergie lumineuse dans la région du visible, de la convertir en séparation de charges et de réaliser la catalyse de l'oxydation de l'eau avec une grande efficacité, de manière réutilisable et reproductible.

2) Etudes du mécanisme de la réaction

Dans le domaine de la photocatalyse réalisée par des polymères, la grande majorité des mécanismes et intermédiaires réactionnels restent inexpliqués, la plupart des équipes se concentrant sur la quantification du produit formé.
Par exemple Sivula dans son article,[107] précise qu'avec son polymère la détection d'oxygène a été un échec et il avance que les molécules d'eau seraient photo-oxydées en H_2O_2 ou °OH mais sans être capable de détecter ces composés.
Liu par contre, a approfondi son étude et a démontré que son système photocatalytique de décomposition de l'eau, Cdots@*g*-C_3N_4, réalisait l'oxydation de l'eau via un mécanisme à deux fois deux électrons produisant de manière intermédiaire de l'eau oxygénée H_2O_2.[106]
L'équipe de Shiraishi avait également démontré auparavant que la photocatalyse par le *g*-C_3N_4 de la réduction du dioxygène en eau oxygénée (H_2O_2) concomitante avec l'oxydation d'un alcool en son équivalent aldéhyde, avait lieu via la formation d'une espèce 1,4-endoperoxyde à la surface du polymère *g*-C_3N_4.[115]

Dans les études que nous avons menées sur la photocatalyse de l'oxydation de l'eau par le PDPB Ns, nous avons tenu à explorer ces questions de mécanisme et de produits intermédiaires de la réaction afin d'améliorer la compréhension de ce système et de pouvoir développer et améliorer son activité dans le futur.

a) Quels sont les sites actifs de l'oxydation de l'eau ?

Comme décrit auparavant, le PDPB Ns a été développé pour la photocatalyse sous irradiation de lumière visible de la dégradation de polluants de l'eau tels que le méthyl orange ou le phénol. L'oxydation et la minéralisation du polluant (décomposition en dioxyde de carbone CO_2 et H_2O) se font par le radical anionique superoxyde $O_2^{\bullet -}$ issu de la réduction du dioxygène et ont été suivi par mesure de l'absorption UV-Visible des polluants ($\lambda_{phénol}$= 260 nm et $\lambda_{méthyl\ orange}$ = 460 nm) ainsi que par analyse TOC (total organic composition). Il est également rapporté dans l'article que cette photo-dégradation ne peut avoir lieu que dans un milieu riche en dioxygène, car nécessaire pour la formation des radicaux superoxydes.[111]

Afin d'éclairer notre compréhension du système photocatalytique de l'oxydation de l'eau, nous avons étudié si cette réaction avait lieu au niveau des mêmes sites catalytiques que ceux mis en jeu pour la photo-dégradation des polluants. Pour cela, nous avons étudié ces deux réactions photocatalysées dans deux cas de figure : celui où la solution aqueuse contenant du méthyl orange et le PDPB Ns est entièrement dégazée, correspondant à la condition d'étude de l'oxydation de l'eau ; et le cas où il reste partiellement du dioxygène dans cette solution, ce qui est compatible

[115] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Sugano, D. Tsukamoto, H. Sakamoto, S. Ichikawa, and T. Hirai, *ACS Catal*. **2014**, *4*, 774

avec la photo-dégradation du méthyl orange décrite.

La Figure 42 représente les productions de dioxygène dans les deux cas. Celles-ci sont efficaces et les courbes sont assez similaires. Le dégazage partiel permet de se placer dans des conditions compatibles avec la production de dioxygène à partir de l'eau, tout en étudiant l'effet de la présence de dioxygène sur la photodégradation du méthyl orange par le système. Dans ce cas on peut voir qu'à l'arrêt du dégazage, il y a une petite diminution du niveau de concentration en dioxygène, correspondant à l'équilibration du système partiellement dégazé car la pente est identique avant et après le lancement de l'irradiation (hυ). On peut toutefois remarquer que la catalyse a lieu à une vitesse un peu plus faible lorsqu'il y a déjà un peu de dioxygène en solution. Cela pourrait être expliqué par le fait que la force-motrice d'une réaction est diminuée lorsqu'un des produits est déjà présent dans le milieu. La présence de méthyl orange ne perturbe donc pas l'activité du PDPB Ns pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau.

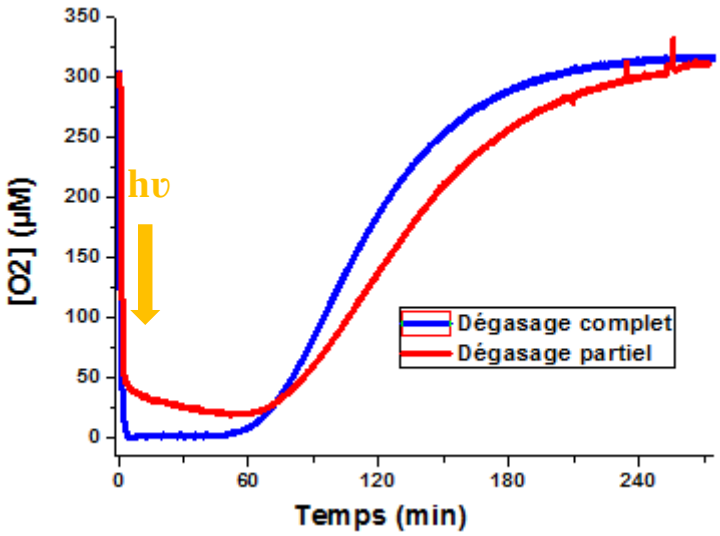


Figure 42 : *Mesure de la production d'O_2 par 2 mg de PDPB Ns sous irradiation de lumière visible (λ ≥ 450 nm), dans 2 mL d'une solution aqueuse de 60 µM de méthyl orange, partiellement (rouge) ou complétement dégazée (bleu).*

En revanche, pour la réaction de photo-dégradation du méthyl orange qui peut être suivie par absorption UV-Visible et chromatographie gazeuse, on note une différence entre les deux cas. En effet, lorsqu'il n'y a pas de dioxygène présent initialement dans la solution, la photo-dégradation du méthyl orange n'a pas lieu car sa bande d'absorption caractéristique à 460 nm ne décroit que très peu (Fig. A1) et aucune trace de CO_2 n'est détectée en chromatographie gazeuse. Cela semble logique lorsqu'on se rappelle que la photo-dégradation du méthyl orange et du phénol par le PDPB Ns est réalisée par les $O_2^{\bullet -}$ issus de la réduction du dioxygène. Ainsi, le PDPB Ns n'est pas capable de dégrader les substrats organiques (par photocatalyse de la réduction du dioxygène en l'espèce active $O_2^{\bullet -}$) s'il n'y a pas de dioxygène initialement présent lors du lancement de l'irradiation, et ce, malgré que la production de dioxygène à partir de l'eau soit tout de même catalysée par la suite.

Une observation importante est que le dioxygène produit par photocatalyse de l'oxydation de l'eau n'a pas l'air d'être considéré pareil que le dioxygène initialement présent dans le milieu. En effet malgré la production de dioxygène en conditions anaérobiques, la dégradation du méthyl orange n'a pas lieu. Cela est surprenant et pourrait s'expliquer par le fait que le dioxygène doit être présent dans les sites de réduction dès le départ de l'irradiation pour pouvoir être réduit en $O_2^{\bullet -}$ et ainsi réaliser la photo-dégradation des polluants. En effet, le PDPB Ns s'agrège au cours des cycles photocatalytiques par hydrophobicité, modifiant ainsi l'exposition au solvant de certaines parties du polymère.

En revanche, dans le cas où la solution a été dégazée en partie et qu'il y a du dioxygène présent initialement dans la cellule, on peut constater que la photo-dégradation du MO a bien eu lieu car la concentration en méthyl orange, suivie par absorption UV-visible à 460 nm, décroit de manière significative, comme reportée dans la Figure 43 (gauche).

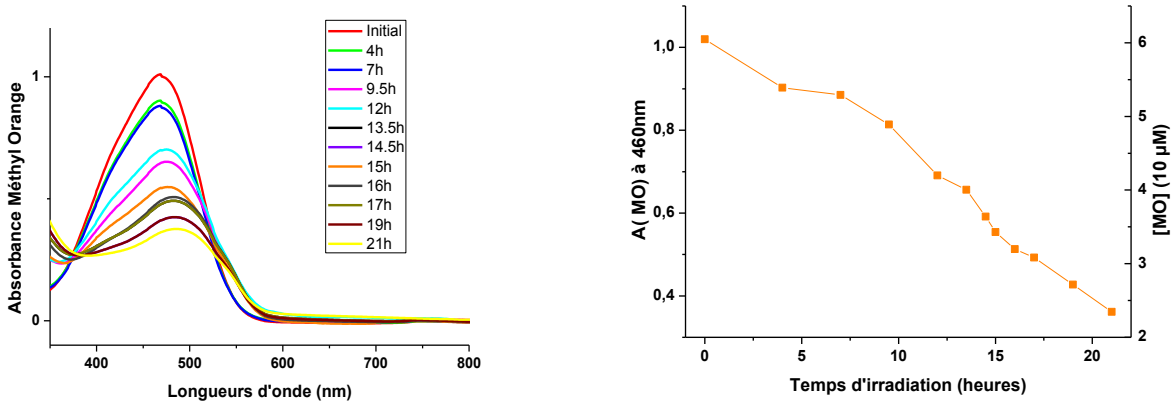


Figure 43 : *(gauche) Absorption UV-visible de la solution aqueuse partiellement dégazée de PDPB Ns contenant 60 µM de méthyl orange après différents temps d'irradiation sous lumière visible (λ ≥ 450 nm) ; (droite) Décroissance de l'absorption du MO à 460 nm (gauche) et de la concentration correspondante en MO (droite) en fonction du temps d'irradiation de la solution photocatalytique*

Après 21h d'irradiation, 65 % du méthyl orange a été dégradé à une vitesse plutôt constante (Fig. 43 droite), pour former du CO_2 qui a été détecté en CG-MS (Fig. A2).

Ainsi l'oxydation de l'eau peut être concomitante avec la dégradation du méthyl orange si au début de l'irradiation il y a des molécules de dioxygène qui peuvent être réduites en $O_2^{\bullet -}$. Sinon, il n'y a pas de dégradation du méthyl orange, alors que l'oxydation de l'eau en dioxygène a lieu dans les deux cas. Cela laisse penser que la photocatalyse de l'oxydation de l'eau et la photocatalyse de la réduction de l'O_2 en $O_2^{\bullet -}$ ne se déroulent pas au niveau des mêmes sites actifs du polymère et sont supposées indépendantes l'une de l'autre.
Le comportement photocatalytique du PDPB Ns est donc très modulable en fonction des conditions initiales du système, et ce semi-conducteur organique peut réaliser des réactions de réduction, d'oxydation ou les deux en même temps sous irradiation de lumière visible.

b) Titration du H_2O_2 au $KMnO_4$

L'oxydation de l'eau peut être réalisée selon deux mécanismes, le premier consistant en une étape d'oxydation à quatre électrons et quatre protons (Équ. 4), et le second en deux étapes successives via la formation d'eau oxygénée intermédiaire (Équ. 5).

$$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \quad \textbf{\textit{Équation 4}}$$

$$2\,H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \quad E°= -1{,}776\ V$$

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \quad E°= -0{,}682\ V \qquad \textbf{\textit{Équation 5}}$$

La transformation de H_2O_2 en O_2 peut être réalisée par dismutation ou par oxydation à deux électrons catalysée. Quoi qu'il en soit, cette réaction doit être catalysée pour avoir lieu, étant donné que la dismutation est très lente sinon, et que l'oxydation possède une barrière énergétique importante.

Dans la littérature, plusieurs techniques pour quantifier l'eau oxygénée en solution ont été reportées, et la titration par le permanganate a été choisie dans notre étude.[116, 117] Dans cette technique, le permanganate MnO_4^- réagit avec l'eau oxygénée H_2O_2 afin de former des ions manganèses Mn^{2+} (Équ. 6). Cette réaction résulte en une consommation du permanganate et donc une disparition de la bande d'absorption caractéristique de celui-ci à 530 nm qui peut être suivie par absorption UV-visible. Cela permet de déterminer la quantité de permanganate consommée, quantité qui équivaut à 2,5 fois la quantité d'eau oxygénée consommée, ce qui nous permet *in fine* de calculer la quantité d'eau oxygénée présente en solution.

$$2\ MnO_4^-(aq) + 6\ H^+(aq) + 5\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ Mn^{2+}(aq) + 8\ H_2O + 5\ O_2$$

Équation 6 : *Titration de l'eau oxygénée H_2O_2 par le permanganate de potassium $KMnO_4$*

La titration de l'eau oxygénée par une solution de permanganate a été réalisée à deux moments de la production de dioxygène par le PDPB nanostructuré sous irradiation de lumière visible; un au début du dégagement de dioxygène et le second au plateau de la production.
Le prélèvement réalisé au commencement de la production d'O_2 permet de titrer 25 µM d'H_2O_2 (Fig. A3), alors que la titration de l'H_2O_2 en solution réalisée au plateau de la production d'O_2 a permis de remonter à une concentration en eau oxygénée d'au moins 575 µM, soit 23 fois plus que celle au début (Fig. 44).

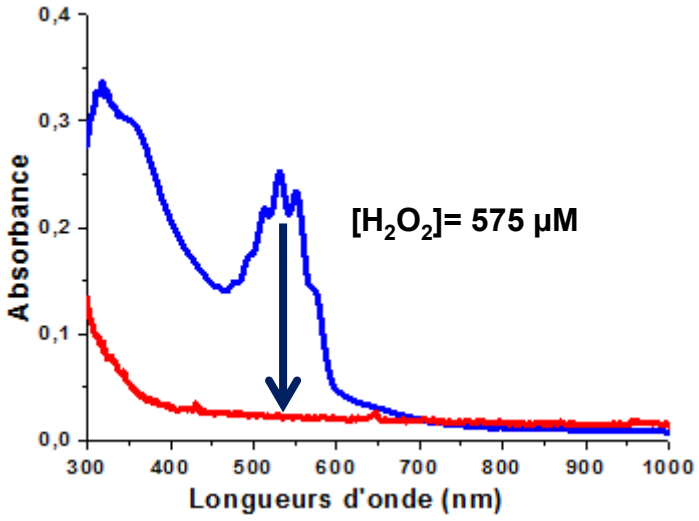


Figure 44 : *Titration de l'H_2O_2 dans une solution de 2 mL contenant 1 mL de la solution photocatalytique au plateau de la production d'O_2, par 115 µM de permanganate.*

Cette forte hausse de la concentration en eau oxygénée titrée entre le début de la production de dioxygène et le plateau, peut être expliquée par le fait que l'eau oxygénée intermédiaire commence à s'accumuler lorsque le système passe en régime pseudo-stationnaire. En effet, le dioxygène produit par le système s'accumule et finit par saturer la solution, causant une diminution de la cinétique de la réaction qui transforme l'eau oxygénée en dioxygène au fur et à mesure que le

[116] N. V. Kiassen, D. Marchington, et H. C. E. McGowant, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 2921
[117] J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S. T. Lee, J. Zhong, et Z. Kang, *Science*, **2015**, *347*, 970

dioxygène est formé.

Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle la catalyse de l'oxydation de l'eau par le polymère PDPB Ns serait réalisée via un mécanisme en deux étapes avec la formation intermédiaire d'H_2O_2 comme pour le matériau CDots@*g*-C_3N_4 (Équ. 5),[106] et pas en une étape d'oxydation à quatre électrons.

3) *Détermination du devenir des électrons et protons issus de l'oxydation de l'eau*

Comme nous avons pu voir dans les paragraphes précédents, l'octamère nanostructuré est capable de réaliser l'oxydation de l'eau en dioxygène via la formation d'eau oxygénée. Toutefois, aucune trace de dihydrogène n'a été détectée par chromatographie en phase gazeuse. La question du devenir des électrons et protons produits lors de l'oxydation de l'eau, semble donc évidente et cruciale à élucider.

a) Ajout d'accepteur d'électrons sacrificiel : Cu(II) et Ag(I)

Pour cela, des accepteurs d'électrons ont été ajoutés à la solution afin de capter les électrons formés lors de l'oxydation de l'eau. En effet, si les électrons produits par la réaction d'oxydation de l'eau, sont restés dans la bande de conduction du polymère, la présence de ces composés devrait diminuer en partie les recombinaisons trous-électrons qui sont délétères lors du mécanisme photocatalytique. Cela aurait pour conséquence d'augmenter la durée de vie des trous au niveau de la bande de valence du PDPB nanostructuré et ainsi d'augmenter l'activité du matériau pour la catalyse de l'oxydation de l'eau.
De plus, la réduction de l'accepteur d'électrons pourrait permettre de former des composés détectables, attestant encore une fois de la présence de ces électrons sur le PDPB.
Dans un premier test illustré en Figure 45, un sel de Cuivre (II) ($CuSO_4$) a été ajouté lors du test de production de dioxygène par le PDPB Ns sous irradiation de lumière visible.

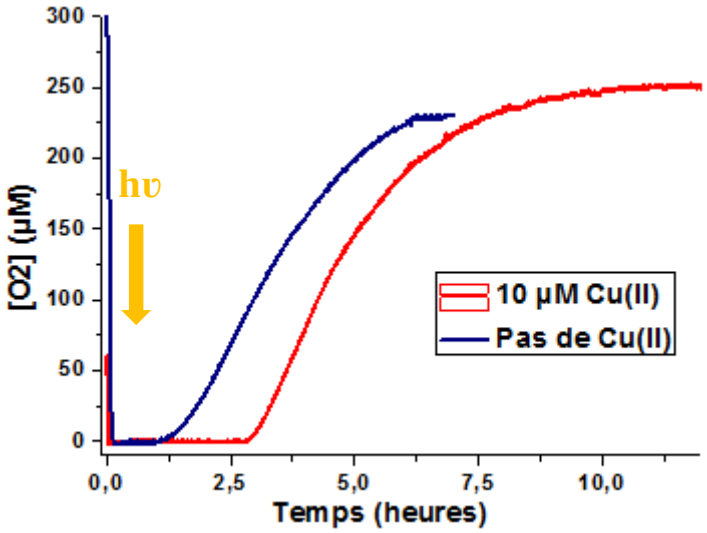


Figure 45 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par 2 mg de PDPB Ns dans 2 mL d'eau distillée (bleu) et en présence de 10 µM de Cu(II) (rouge), sous irradiation de lumière visible (λ ≥ 450 nm)*

La réaction présente un temps de latence de 2h en présence de cuivre (II), alors qu'en absence de cet accepteur d'électrons le dégagement de dioxygène est presque immédiat sous irradiation. Ce temps de latence est peut-être dû au fait que les Cu(I) formés par réduction du Cu(II) par les électrons issus de l'oxydation de l'eau, peuvent intéragir et capter les molécules d'O_2 pour former des complexes dinucléaires de Cu(II) μ-oxo.[118] Il est à noter que comme attendu, le niveau maximum d'O_2 produit est supérieur à celui observé sans accepteur d'électrons, d'environ 10 %.

Ce résultat a été confirmé en utilisant un autre accepteur d'électrons. En effet, l'ajout après arrêt de l'irradiation, de sels d'argent (I) au maximum de la production de dioxygène par le PDPB Ns, conduit à la formation de nanoparticules d'Ag(0) et d'oxydes d'argent sur les fibres de PDPB nanostructuré, comme le montrent les images de microscopie électronique à transmission (Fig. 46). Ces particules d'argent (0) sont le résultat de la réduction de l'argent (I) par les électrons issus de l'oxydation de l'eau. Les capacités photocatalytiques du PDPB Ns sont augmentées par la présence de cet accepteur d'électrons, comme nous avons pu le voir en présence de Cu(II).

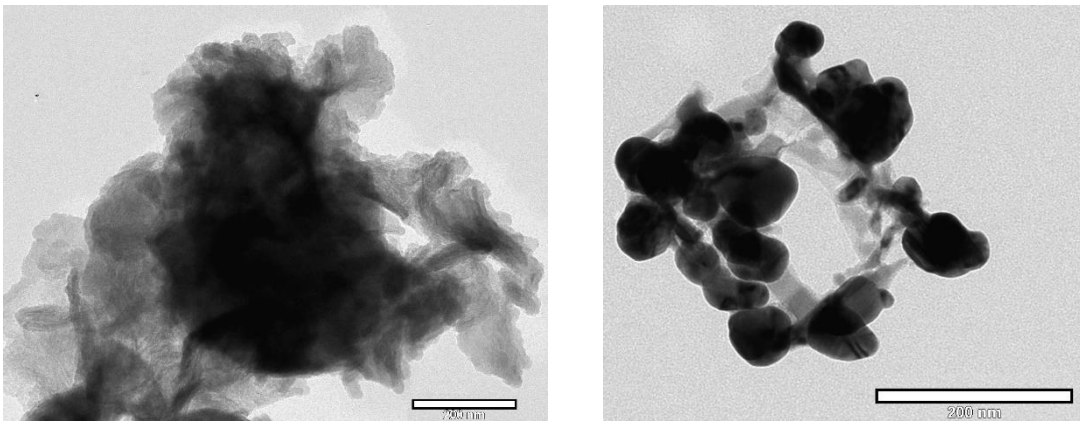


Figure 46 : *Images par MET des NPs d'Ag° produites par réduction d'Ag^+ par les électrons issus de la décomposition de l'eau*

Nous proposons que la formation des oxydes d'argent ait eu lieu via la réaction spontanée de corrosion des particules d'argent (0) au contact du dioxygène (Équ. 8). Un autre processus à partir d'hydroxyde d'argent (I) pourrait être envisagé pour la formation des oxydes d'argent (Équ. 7), mais cette réaction est peu probable et la détection de nanoparticules d'argent (0) favorise l'hypothèse de la formation des oxydes via l'Équation 8.

$$2\ Ag(I)\ OH \rightarrow Ag_2O + H_2O \quad \textbf{\textit{Équation 7}}$$

$$4\ Ag(0) + O_2 \rightarrow 2\ Ag_2O \quad \textbf{\textit{Équation 8}}$$

Ainsi les électrons produits lors de l'oxydation de l'eau sont disponibles pour réaliser la réduction de composés, ce qui permettrait de produire des combustibles tels que le dihydrogène.

[118] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, et W. B. Tolman, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 2059

b) Production de dihydrogène : ajout d'une source exogène de protons

Les analyses en chromatographie gazeuse n'ont jamais permis de détecter de dihydrogène dans les expériences menées, ce qui permet d'affirmer que le PDPB Ns n'est pas capable de réaliser la réduction des protons issus de l'oxydation de l'eau en dihydrogène. Une solution pour remédier à cela est de fournir au système une source exogène de protons, qui sont plus disponibles et donc potentiellement plus faciles à transformer en dihydrogène.
Pour tester cette hypothèse nous avons ajouté 20 % de méthanol au système, le méthanol étant une bonne source de protons solubles dans l'eau sans être un acide trop fort (pKa=15,2). Comme on peut le voir dans la Figure 47, il en résulte un ralentissement significatif de la production de dioxygène par photocatalyse par le PDPB Ns.

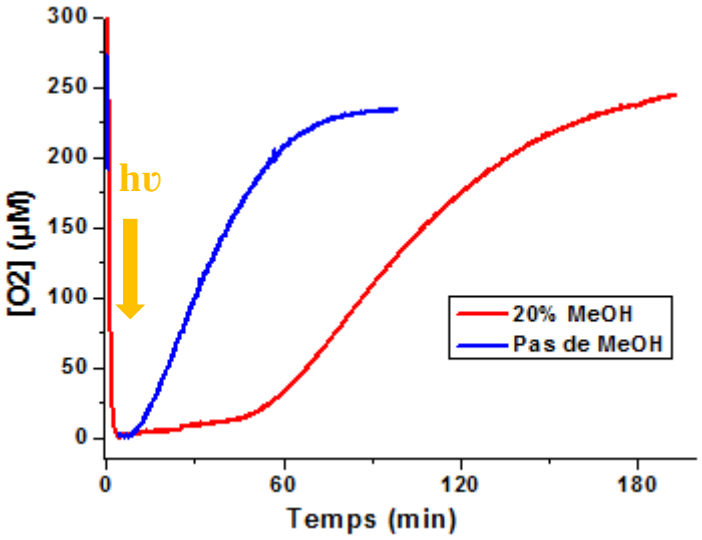


Figure 47 : *Mesure par électrode de Clark de l'O_2 produit par 2 mg de PDPB Ns dans 2 mL d'eau distillée (bleu) ou 20/80 MeOH/eau distillée (rouge) sous irradiation de lumière visible (λ ≥ 450 nm)*

En plus de ce ralentissement de la production de dioxygène, les analyses en chromatographie phase gazeuse ont permis de détecter du dioxyde de carbone mais pas de dihydrogène (Fig. A2).
Ces observations permettent d'établir que le CO_2 détecté est produit par oxydation photocatalysée du MeOH par le PDPB Ns sous irradiation de lumière visible. De plus, cette oxydation est compétitive à celle de l'eau engendrant le ralentissement de la production de dioxygène observée en présence de méthanol.

Cette incapacité du PDPB Ns à produire du dihydrogène peut être attribuée à des problèmes de cinétique liés à la libération du dihydrogène à la surface du polymère nanostructuré. En effet, en général la production de dihydrogène par un photocatalyseur nécessite l'utilisation d'un donneur d'électrons sacrificiel et surtout d'un co-catalyseur. Par exemple, dans le cas du TiO_2, la production de dihydrogène sous irradiation UV est très faible. Alors que lorsque la surface est modifiée par ajout de nanoparticules métalliques, l'activité catalytique est augmentée de manière significative. Cela s'explique par une meilleure séparation des porteurs de charge grâce aux transferts électroniques du TiO_2 vers les nanoparticules métalliques, ce qui prolonge leurs durées de vie et permet à ses charges de réaliser la réaction de réduction des protons.[119] De plus, il a récemment été démontré que le rôle principal de ces nanoparticules métalliques était de promouvoir la formation de la liaison H-H à partir des radicaux H°.[120] Ainsi, le PDPB Ns ne semble pas être capable

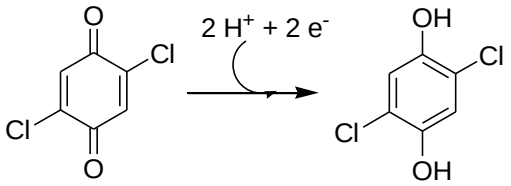
[119] J. B. Joo, R. Dillon, I. Lee, Y. Yin, C. J. Bardeen, et F. Zaera, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2014**, *111*, 7942
[120] A. L. Luna, D. Dragoe, K. Wang, P. Beaunier, E. Kowalska, B. Ohtani, D. Bahena Uribe, M. A. Valenzuela, H. Remita, et C. Colbeau-Justin, *J. Phys. Chem. C.*, in press.

de catalyser la formation de la liaison H-H nécessaire à la production de dihydrogène, malgré que les bandes du PDPB Ns soient à priori bien placées selon les différentes estimations réalisées.

Une autre voie de production de combustible, est la formation d'« équivalent d'H_2 » via la réduction réversible de substrats organiques tels que les quinones.[121]

c) Réduction d'une quinone par les électrons issus de l'oxydation de l'eau

La 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ) est un très bon oxydant et sera donc non oxydable par le polymère et facilement réductible. Cette quinone a été choisie pour tester si les électrons et protons restés stockés sur le PDPB Ns après photocatalyse de l'oxydation de l'eau, pouvaient réduire un substrat organique, et dans ce cas former l'hydroquinone correspondante (Équ. 9).



DCBQ

Équation 9 : *Réduction à deux électrons et deux protons de la quinone DCBQ en l'hydroquinone correspondante.*

La quinone a été ajoutée au plateau de la production photocatalytique de dioxygène par le PDPB Ns et la solution s'est immédiatement colorée en rose. La Figure 48 est l'absorption UV-visible de cette solution rose comparée à celle de la quinone DCBQ initiale. Nous pouvons voir que la bande d'absorption caractéristique du DCBQ à 350 nm disparait au profit de l'apparition d'une bande d'absorption à 530 nm. Ainsi la DCBQ a été transformée en une nouvelle espèce absorbant à 530 nm, correspondant à la coloration de la solution en rose.

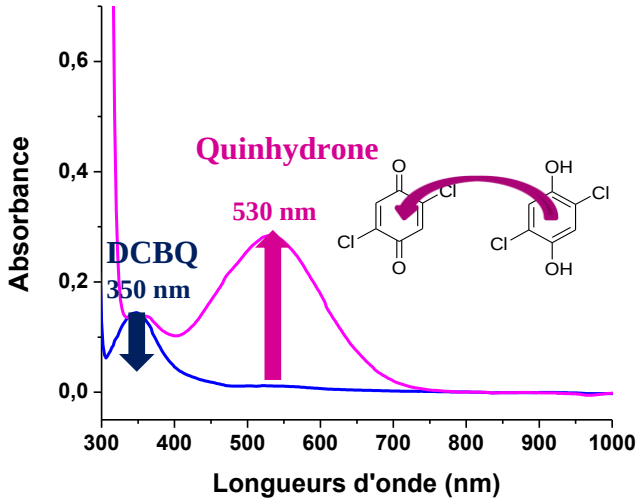


Figure 48 : *Spectres UV-visible du DCBQ initiale (bleu) et de la solution issue de l'ajout de DCBQ au plateau de la production d'O_2 par photocatalyse par le PDPB Ns (rose).*

[121] T. Wilke, M. Schneider, K. Kleinermanns, *OJPC*, **2013**, 3, 97

Cette bande d'absorption à 530 nm et la coloration rose/violette sont typiques de la formation de quinhydrone, un complexe de transfert de charges entre l'hydroquinone et la quinone qui a été reporté plusieurs fois dans la littérature.[122, 123, 124, 125, 126]
Cette solution rose a été évaporée sous hotte aspirante afin de concentrer les composés formés. L'analyse infra-rouge du solide rose obtenu, confirme la formation de l'hydroquinone par la présence d'une bande à 3325 cm^{-1} caractéristique de l'hydroquinone de DCBQ que l'on ne retrouve pas dans le spectre infra-rouge de la DCBQ (Fig. A4).

Ainsi, nous avons la preuve que la quinone a été transformée en quinhydrone par réduction d'une partie des DCBQ, grâce aux électrons produits lors de la photocatalyse de l'oxydation de l'eau par le PDPB Ns sous irradiation de lumière visible. Ce résultat valide à nouveau le fait que les électrons et protons libérés peuvent être utilisés pour produire des combustibles.

4) Etude des propriétés du PDPB nanostructuré

Afin de mieux comprendre le comportement photocatalytique du PDPB Ns, ses propriétés intrinsèques ont été étudiées sous irradiation lumineuse visible.

a) Le PDPB Ns, un octamère bis-radicalaire ?

Des polymères conjugués similaires au PDPB, de type polyphénylacétylène, ont fait l'objet d'une étude très intéressante dans la thèse de Maxime Nechtschein en 1968.[127] Il y est décrit que la synthèse par polymérisation radicalaire de ces composés s'arrêtait naturellement après 6 à 10 sous-unités, à cause de la perte de réactivité des radicaux terminaux au fur-et-à-mesure de l'allongement de la chaine. La longueur contrôlée de l'octamère de PDPB pourrait être expliquée entre autre par cet argument, ainsi que par la concentration en monomère et la dose d'irradiation utilisée. De plus, le caractère bis-radicalaire de ces polymères a été abordé dans la thèse de Maxime Nechtschein ainsi que leurs utilisations en photocatalyse de réactions telles que l'époxydation d'alcènes.
La possibilité que le PDPB Ns possède des radicaux terminaux stables a donc été étudiée par Résonnance Paramagnétique Electronique (RPE) et les spectres sont présentés dans la Figure 49.

[122] T. Sakurai*, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*., **1968**, *24*, 403
[123] J. E. Guillet*, Pure & Appl. Chem.,* **1991**, 63, *7*, 917
[124] J. Regeimbal, S. Gleiter, B. L. Trumpower, C.-A. Yu, M. Diwakar, D. P. Ballou, et J. C. A. Bardwell, *PNAS,* **2003**, 100, *24*, 13779
[125] A. Pawlukoj, I. Natkaniec, G. Bator, E. Grech, et L. Sobczyk, *Spectrochimica Acta Part A*, **2004**, 60, 2875
[126] M. Bouvet, B. Malézieux, et P. Herson, *Chem. Commun*. **2006**, 1751
[127] Thèse de NECHTSCHEIN Maxime en 1968, CEA Grenoble

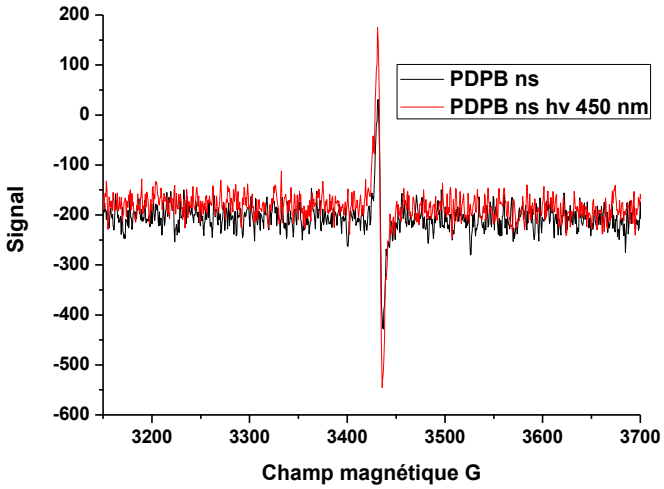


Figure 49 : *Spectre RPE du PDPB Ns dissout dans le DCM (noir), sous irradiation lumineuse à 450 nm (rouge)*

Nous avons pu constater la présence d'un signal à environ g=2,00 (champ magnétique G=3400). L'influence de l'irradiation sur les propriétés paramagnétiques du PDPB nanostructuré a été enregistrée en irradiant le polymère dissout à 450 nm. On peut voir que sous irradiation de lumière à 450 nm, le signal observé en RPE possède une intensité plus importante que celui du PDPB Ns non irradié. Le signal du PDPB Ns à g=2,00 semble donc être stimulable par irradiation lumineuse dans la région du visible. Il y a donc une photo-réponse du signal RPE des PDPB Ns, correspondant possiblement à un radical organique. Toute fois le signal étant très faible, nous ne pouvons pas déduire avec certitude que le PDPB Ns possède des radicaux organiques.
Cette étude n'est pas assez concluante et mérite une étude plus approfondie afin de déterminer avec certitude la présence ou non de radicaux dans le PDPB Ns, ainsi que leurs propriétés de photo-stimulation.

b) Etudes photophysiques et électrochimiques

Afin de comprendre plus finement le comportement du PDPB Ns sous irradiation de lumière visible, des expériences de photophysique et d'électrochimie ont été menées sur des électrodes composées d'un film de PDPB Ns. Le film a été formé par déposition d'une solution de PDPB Ns dans le DCM sur une lame de ITO/TiO_2 et séchage de l'électrode formée.
La Figure 50 est la mesure du courant oxydatif d'une électrode de ITO/TiO_2/PDPB Ns par voltamètrie linéaire sous irradiation à 460 nm (Light) ou non irradiée (Dark). Les graphes révèlent que l'irradiation induit un photocourant oxydatif très important.

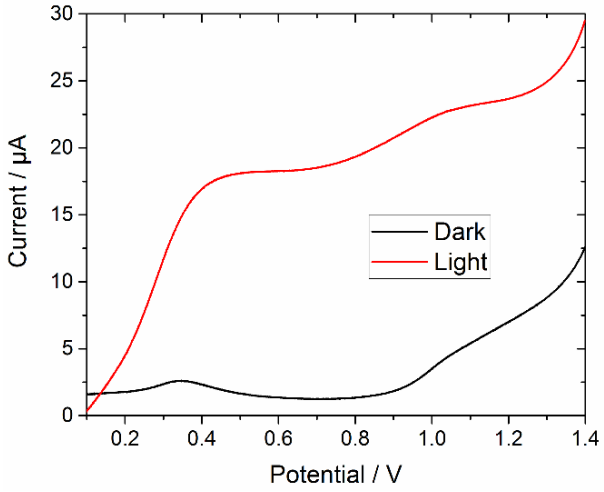


Figure 50 : *Courant oxydatif obtenu par balayage linéaire de potentiel électrique d'une électrode de ITO/TiO_2/PDPB Ns d'1 cm^2 (noir), sous irradiation de lumière bleue (460 nm, 150 mW) (rouge) (électrode de ref Ag/AgCl, contre-électrode de Pt).*

De plus, des mesures sous irradiation modulée permettent de déterminer que ce courant oxydatif photo-induit est réversible et que la réponse à la photo-induction est immédiate, contrairement au retour à l'état fondamental qui est plus lent (Fig. A5, A6 et A7).

Cette photo-induction réversible est également observée pour une électrode de FTO/PDPB Ns. Le photocourant oxydatif de cette électrode a été mesuré et est reporté dans la Figure 51.

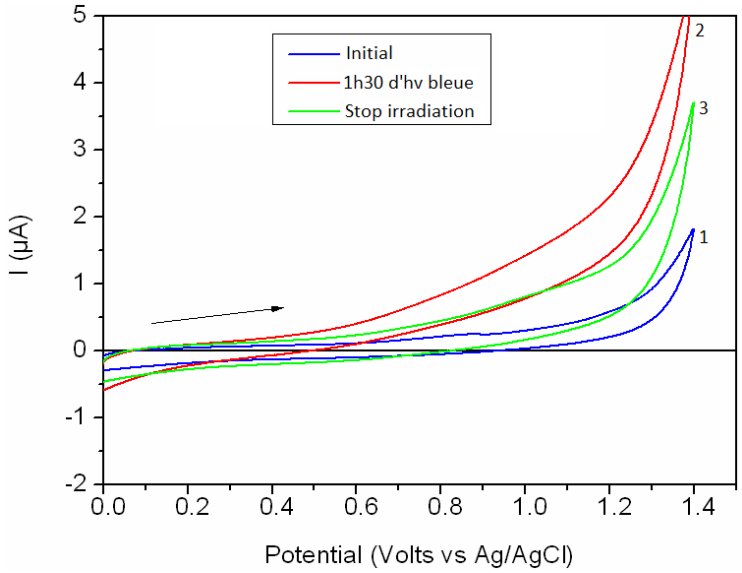


Figure 51 : *Voltamètre cyclique côté oxydatif (0 ⟶ 1,4 V) d'une électrode de FTO/ PDPB Ns en solution aqueuse de 100 mM de sulfate de sodium (1-bleu), sous irradiation de lumière bleue (450 nm, 150 mW) durant 1h30 (2-rouge) et après arrêt de l'irradiation (3- vert)*

On peut voir que ce courant oxydatif est initialement faible (1), et plus l'électrode de PDPB Ns est irradiée par une lumière à 450 nm plus le courant oxydatif est important (2), et ce de manière réversible lorsque l'irradiation est arrêtée (3).
Ainsi, le PDPB Ns présente une réponse forte à l'irradiation lumineuse, et ce, de manière réversible.

La photo-induction d'un courant oxydatif signifie que l'irradiation permet de faire passer un électron

de la Bande de Valence vers la Bande de Conduction du PDPB Ns, et donc que le band-gap de celui-ci correspond bien à la longueur d'onde utilisée, soit 460 nm. On peut se demander si la lacune ainsi crée sous irradiation lumineuse, pourrait réaliser l'oxydation de l'eau.
De plus, l'absorption transitoire du PDPB Ns a été réalisée après excitation à 460 nm. Des signaux attribuables à un état de séparation de charges ont été mesurés (Fig. A8)

La principale conclusion de ces études est que le polymère devient conducteur sous irradiation de par la photo-induction d'un courant oxydatif. Ce photocourant oxydatif pourrait être récupéré pour réaliser d'autres réactions telles que la réduction des protons en dihydrogène, protons et électrons venant de l'oxydation de l'eau photocatalysée.
De plus, le fait que le PDPB Ns fonctionne également sur électrode permet d'envisager de créer un système de cellule photoélectrochimique, utilisant le PDPB Ns côté photoanode pour l'oxydation de l'eau, combiné avec une cathode pour la production de combustibles tels que le dihydrogène ou des produits de la réduction du CO_2.

c) Mécanisme au moment de l'arrêt de l'irradiation lumineuse visible

Nous avons donc démontré la réversibilité de l'induction de la conductivité du PDPB Ns par la lumière visible grâce aux analyses électrochimiques. L'étude de la production de dioxygène par photocatalyse de l'oxydation de l'eau par le PDPB Ns dans la Figure 52, montre que lorsque l'irradiation est arrêtée au plateau, une petite quantité de dioxygène est consommée, et ce de manière reproductible pour toutes les expériences.

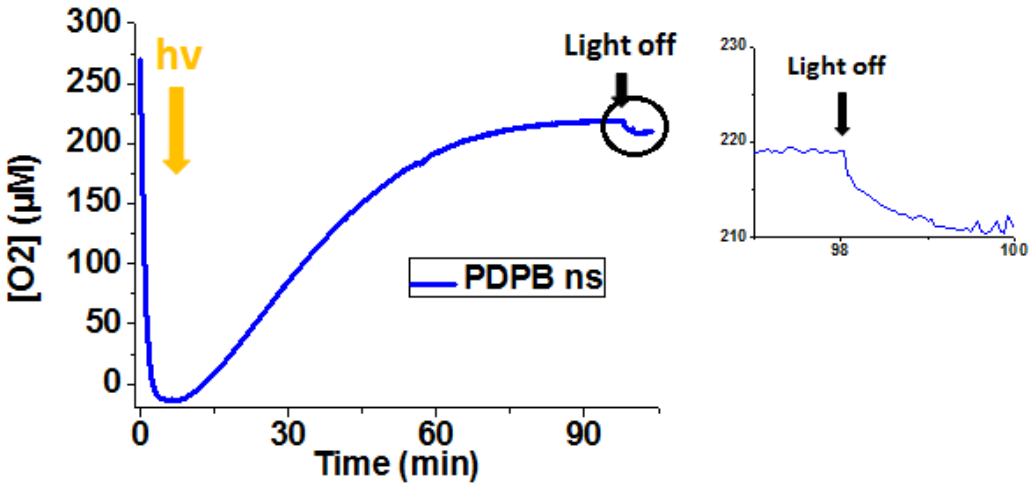


Figure 52 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible (λ ≥ 450 nm) par 2 mg de PDPB Ns, zoom au moment de l'arrêt de l'irradiation.*

Cette légère consommation de dioxygène d'environ 10 µM (environ 4 %), peut être attribuée à la réaction de réduction de l'O_2 en $O_2^{\bullet -}$. En effet, lorsque l'irradiation est stoppée, les dernières charges se recombinent et on voit les derniers électrons dans la bande de conduction du PDPB Ns réduire le dioxygène en superoxydes. L'hypothèse la plus vraisemblable étant donné la durée de vie des radicaux superoxydes, est que ceux-ci réagissent avec les protons issus de l'oxydation de l'eau pour former du H_2O_2.
La quantité d'$O_2^{\bullet -}$ formée est assez faible, sinon la dégradation du méthyl orange aurait lieu également dans nos conditions d'expériences (concentration en dioxygène initiale nulle), ce qui n'est pas le cas comme nous l'avons montré précédemment (Fig. 43).

5) Stabilité du PDPB Ns au cours des cycles photocatalytiques

Le principal intérêt qui a poussé le développement des catalyseurs hétérogènes est leur stabilité au cours des cycles de photocatalyse. Nous avons donc étudié si le PDPB Ns présentait cette propriété de stabilité structurelle, par microscopie électronique à balayage, ainsi que de stabilité chimique grâce aux techniques de spectroscopie infra-rouge et de spectrométrie de masse Maldi-Tof.

a) Stabilité structurelle du PDPB Ns : MEB

L'activité du polymère étant principalement due à sa nanostructuration en fibres, la stabilité structurelle du PDPB Ns au cours des cycles de photocatalyse s'est révélée être très importante. La microscopie électronique à balayage a été la technique de choix pour étudier les éventuelles évolutions structurelles au vue des dimensions du matériau, et les images MEB sont reportées dans la Figure 53 et en Annexes (Fig. A9 et A10).
Le polymère néosynthétisé (Fig. 53 haut) et le polymère après six cycles de photocatalyse de l'oxydation de l'eau (Fig. 53 bas) ont donc été comparés, à deux dilutions différentes afin de pouvoir étudier les interactions entre fibres (forte concentration à gauche) ainsi que les fibres isolées (faible concentration à droite).

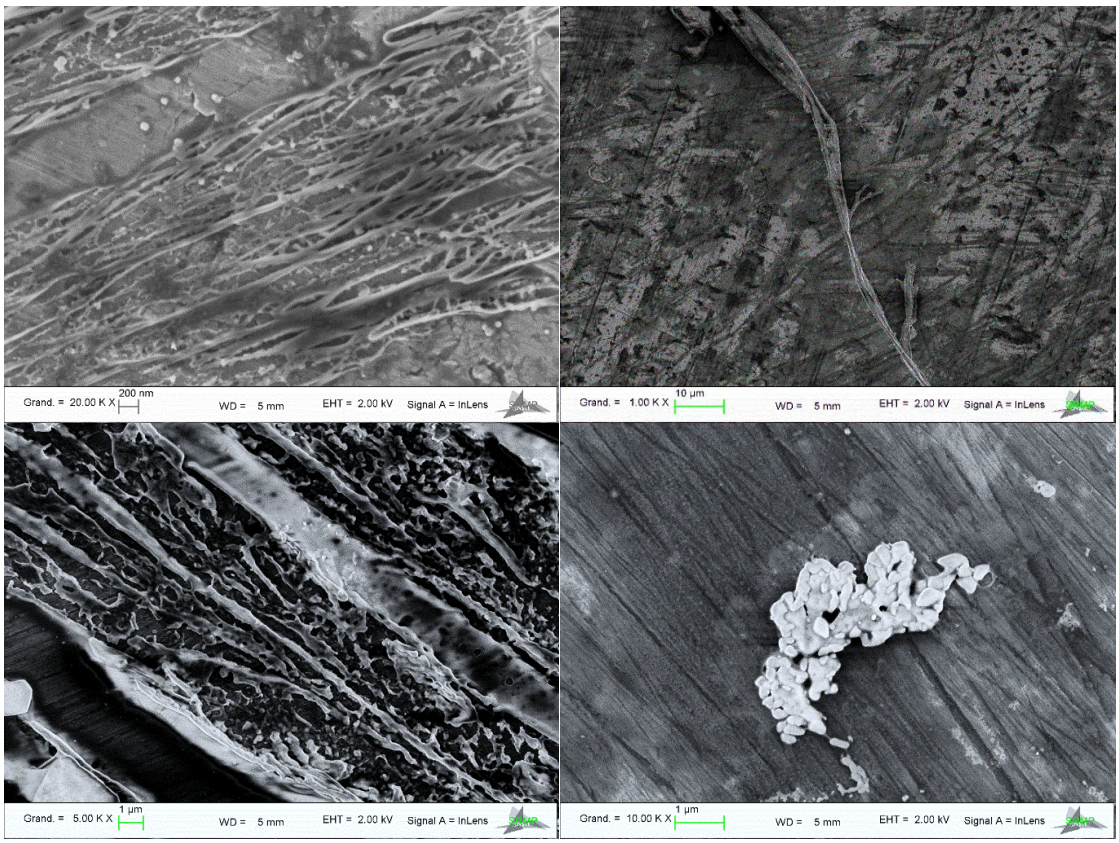


Figure 53 : *Images par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), du PDPB Ns néosynthétisé (haut), et après 6 cycles de photocatalyse (bas), à forte concentration (gauche) et à dilution importante (droite).*

A forte concentration (images de gauche), les interactions entre les fibres hydrophobes sont maintenues et, à forte dilution (images de droite), l'étude d'une fibre isolée permet de constater que le PDPB Ns après six cycles de photocatalyse dans l'eau présente des fibres qui se sont repliées sur elles-mêmes de par leur hydrophobicité mais qui semblent intactes. Ces clichés montrent bien que la nanostructuration en fibres est intacte et résiste bien à plusieurs cycles de catalyse sous

irradiation lumineuse visible. Ces observations sont en accord avec les résultats du test de recyclabilité réalisé par électrode de Clark.

b) Stabilité chimique du PDPB Ns : RMN, FTIR et Maldi-Tof

L'oxydation de l'eau est une réaction qui libère des électrons et des protons susceptibles d'attaquer la structure carbonée du polymère, étant donné qu'il n'y a pas d'accepteur d'électrons sacrificiel pour les capturer. Par chromatographie gazeuse, aucune trace de CO_2 ni de CO n'ont été détectées (Fig. A11), attestant que le PDPB Ns n'est pas dégradé. Il convient tout de même de vérifier que son intégrité chimique est maintenue au cours des cycles photocatalytiques.
Des échantillons de PDPB Ns néosynthétisé et après avoir réalisé un cycle de photocatalyse de l'oxydation de l'eau ont été analysés par FTIR (Spectroscopie Infra-rouge à Transformé de Fourier – Fig. 54) ainsi que par RMN (Résonnance Magnétique Nucléaire - Fig. 55).

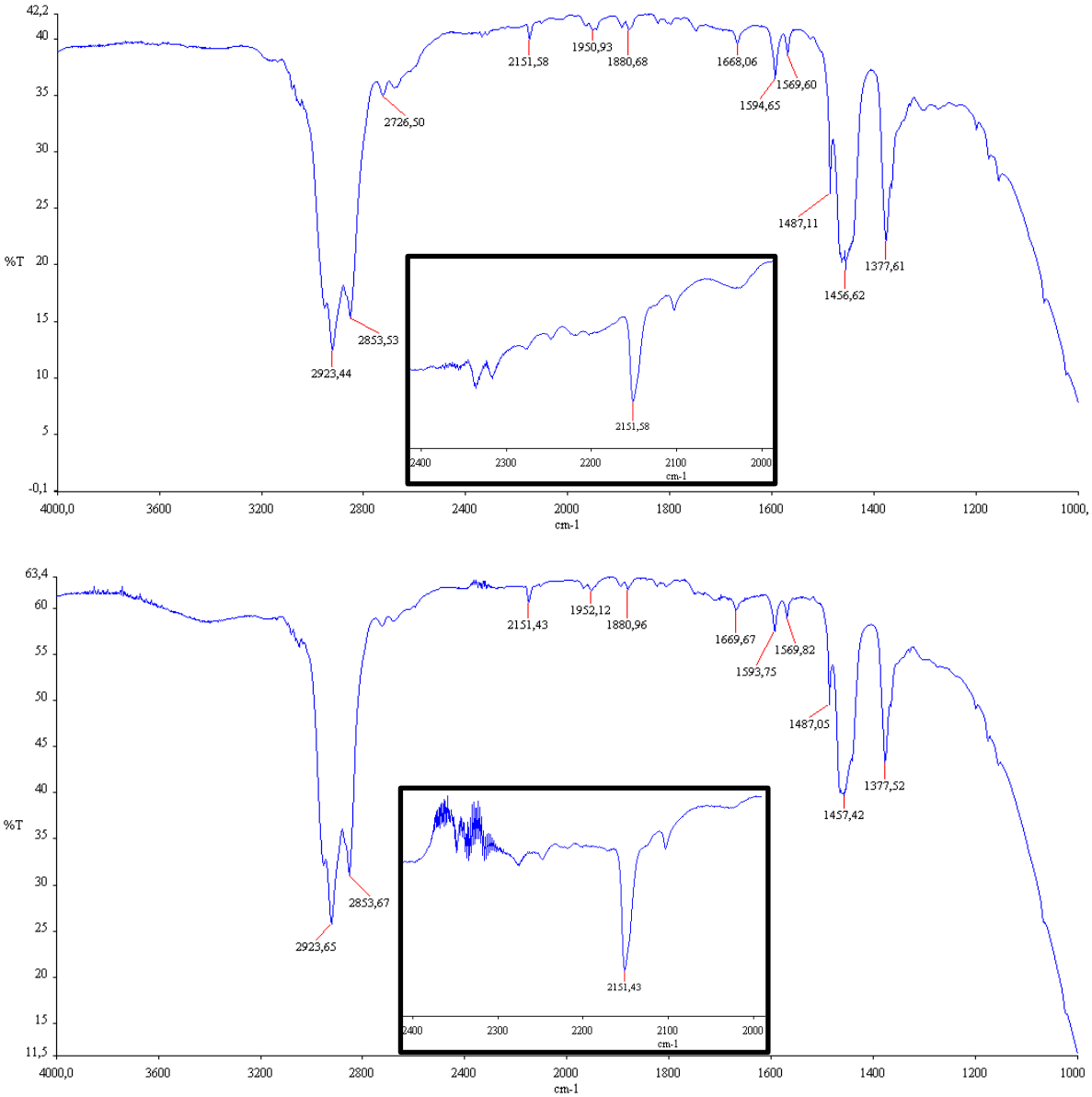


Figure 54 : *Spectres Infra-Rouge à Transformée de Fourrier (FTIR) du PDPB Ns néosynthétisé (haut) et après un cycle de photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible (bas). Encadrés : zoom sur la zone des triples liaisons.*

Les pics à 1487 et 1456 cm^{-1} sont due à la vibration dans le plan des liaisons C–H et les bandes à 1594, 2857, 2928, 3023, 3054 et 3084 cm^{-1} sont caractéristiques de l'élongation des liaisons C-H des cycles benzéniques dans le polymère de PDPB. Quant à la bande à 3054 cm^{-1}, elle correspond à la vibration C–H impliquant les atomes hydrogène en positions para et meta. Les pics à 1451, 1480, 1494 et 2857 cm^{-1} correspondent aux vibrations déformantes des liaisons C–H du polymère. La région allant de 2300–2000 cm^{-1} (zoom) correspondent aux élongations des triples liaisons.
Aucun résidu du monomère DPB n'est détecté (bande à 2146 cm^{-1}).

Par l'étude infra-rouge on peut constater qu'aucune bande supplémentaire n'est apparue et que les bandes caractéristiques du PDPB Ns reportées dans la publication de sa synthèse, se trouvent aux mêmes nombres d'onde pour les deux échantillons. Les zooms réalisés dans la région des triples liaisons ne montrent aucune altération de ces liaisons au cours du cycle photocatalytique.

L'analyse des échantillons de PDPB Ns néosynthétisé et après un cycle de photocatalyse de l'oxydation de l'eau ont également été réalisé par RMN du proton ainsi que du carbone (Fig. 55).

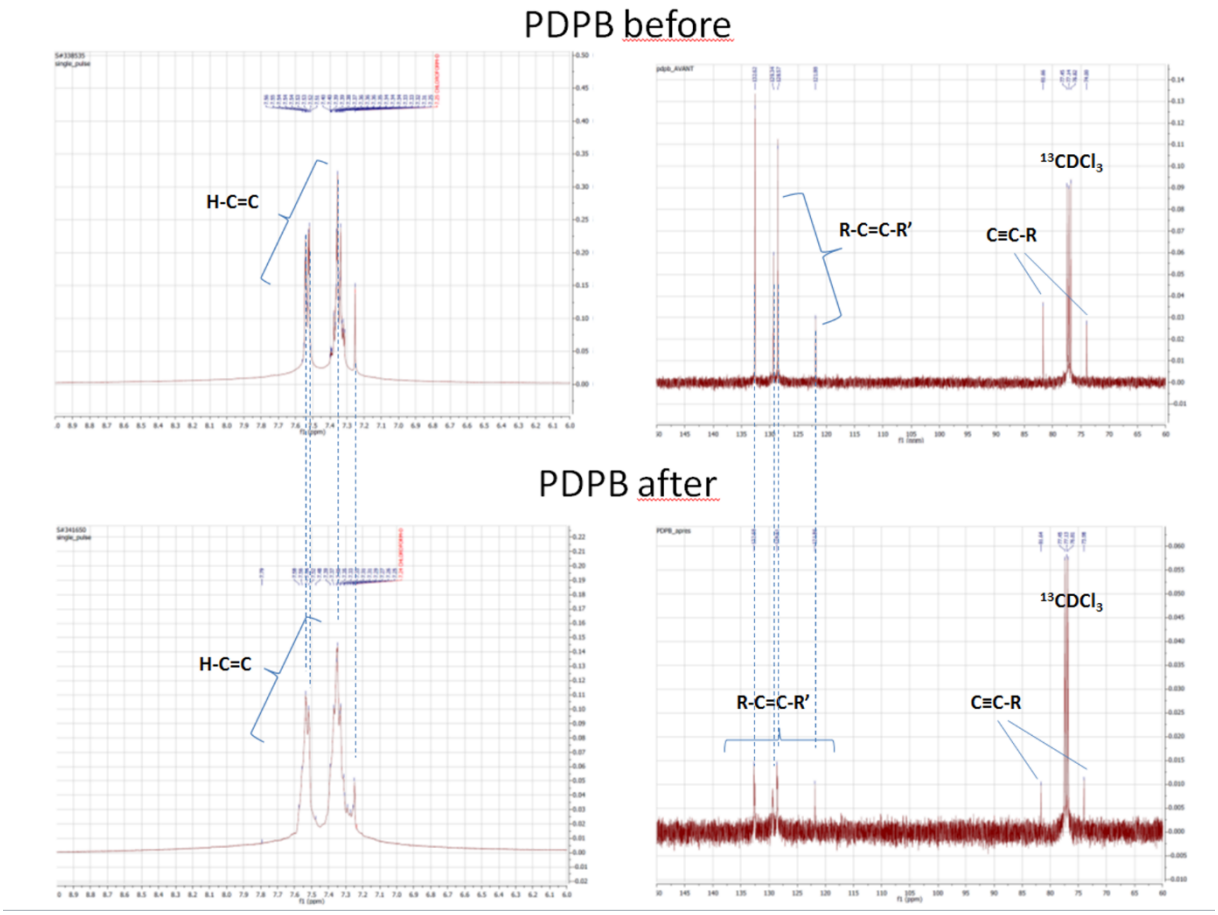
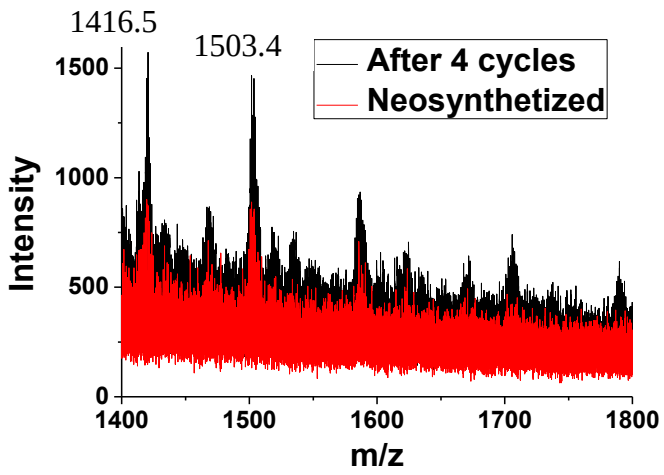
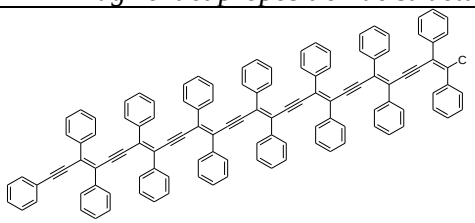
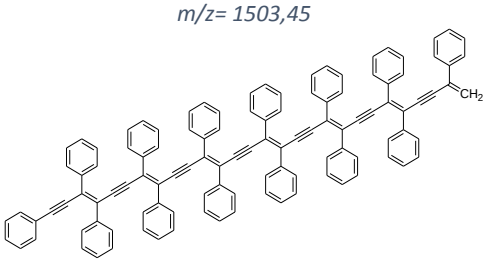
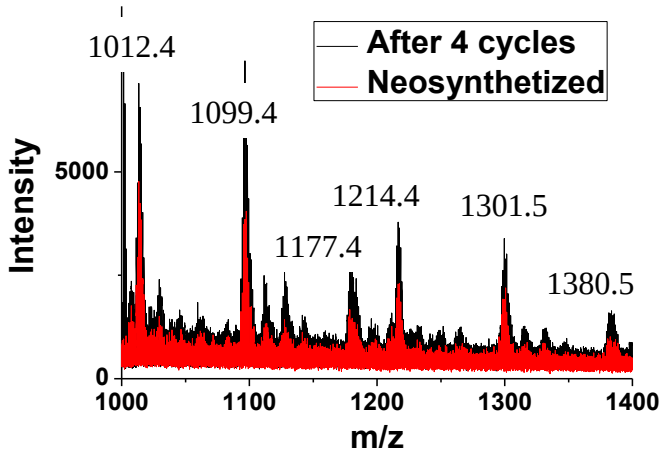
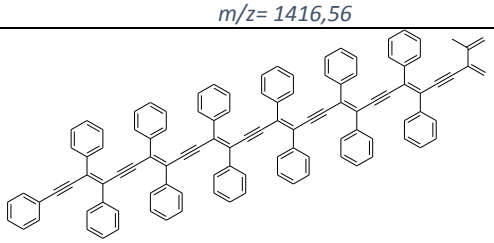
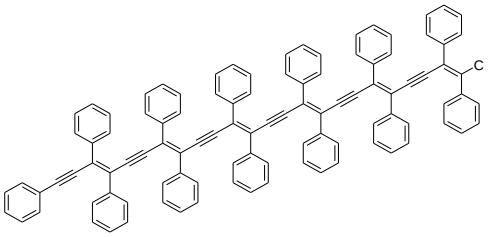
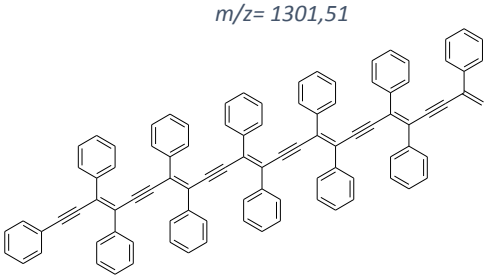
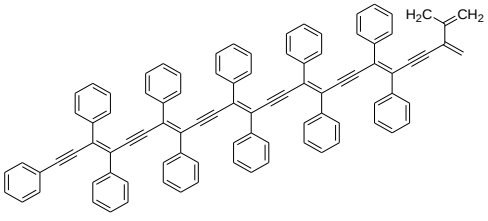
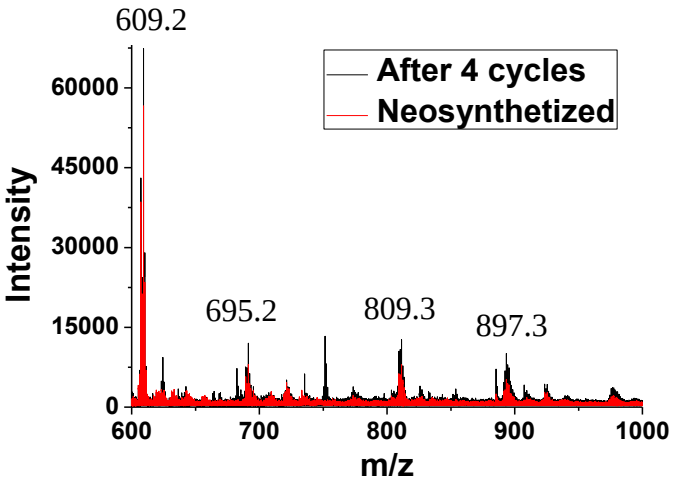


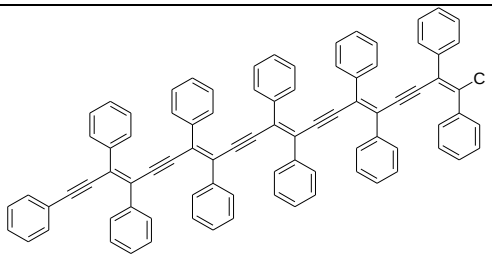
Figure 55 : *(gauche) Spectres ^{1}H RMN du PDPB Ns néosynthétisé et après un cycle de photocatalyse ; (droite) Spectres ^{13}C RMN du PDPB Ns néosynthétisé et après un cycle de photocatalyse*

En comparant les spectres des deux échantillons, avant et après photocatalyse, on peut voir qu'ils sont identiques et qu'aucune transformation chimique ne semble avoir eu lieu sur le PDPB Ns au cours de la production de dioxygène à partir de l'eau sous irradiation de lumière visible. Ces spectres convergent vers les résultats des analyses FTIR, attestant de la stabilité du photocatalyseur au cours de son activité.

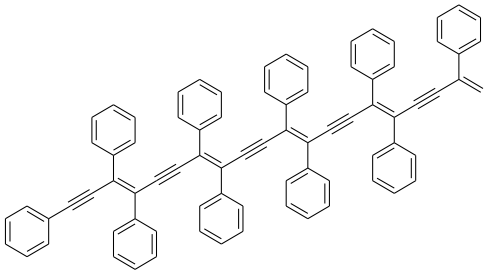
Les échantillons de PDPB Ns néosynthétisé et après quatre cycles de photocatalyse ont également été analysés par spectrométrie de masse de type Maldi-Tof, et les résultats sont représentées dans la Figure 56.

Zoom	*Fragment et proposition de structure*
	 *m/z= 1503,45*  *m/z= 1416,56*
	 *m/z= 1380,56*  *m/z= 1301,51*  *m/z= 1214,49*  *m/z= 1177,48*

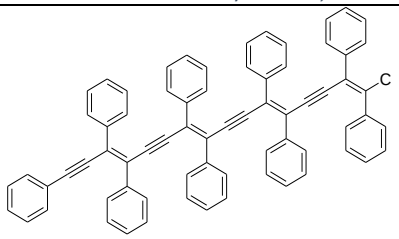




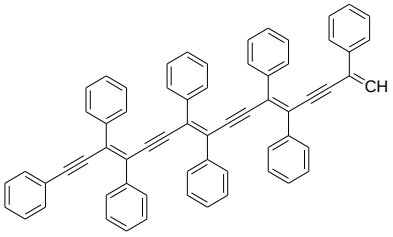
m/z= 1099,43



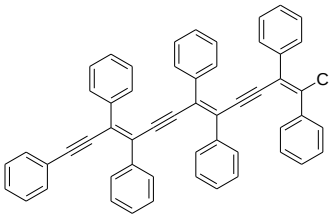
m/z= 1012,41



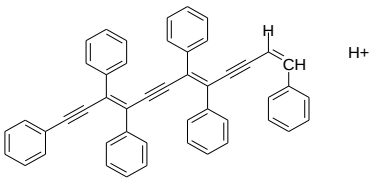
m/z= 897,35



m/z= 809,32



m/z= 695,27



m/z= 609,26 (pic moléculaire)

Figure 56 : *Zooms des fragmentations Maldi-Tof du PDPB Ns néosynthétisé (rouge) et après 4 cycles de photocatalyse (noir); ainsi que les structures correspondantes proposées.*

On peut constater en superposant les deux graphes que les motifs de fragmentation sont identiques pour les deux échantillons. Les seuls différences observées sont les intensités des pics de la matrice (m/z= 1001) et du calibrant (m/z= 752) qui peuvent varier légèrement de par les concentrations utilisées. Ces composés sont nécessaires à la réalisation de l'expérience Maldi-Tof.
Chacun des pics de fragmentation a pu être attribué à une structure issue de l'octamère de PDPB Ns.

Aucunes des analyses comparatives que nous avons réalisées par FTIR, RMN et Maldi-Tof du PDPB Ns à différents stades de réutilisation, n'ont révélé de changement dans l'oligomère au cours des cycles de photocatalyse. Cela nous amène à penser que le PDPB Ns est stable chimiquement ainsi que morphologiquement au cours du processus de photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible, à l'échelle temporelle étudiée.

Tous les résultats mènent à la conclusion que les électrons issus de l'oxydation de l'eau restent disponibles et donc récupérables, sûrement dans la bande de conduction du PDPB Ns.

6) Couplage du PDPB Ns avec un catalyseur de la réduction des protons pour former un système photocatalytique complet de la décomposition de l'eau

Les études précédentes ont démontré que le PDPB Ns était un bon photocatalyseur pour la réaction d'oxydation de l'eau sous irradiation lumineuse visible, et que les électrons et protons libérés lors de cette réaction pouvaient servir à réduire des substrats. L'association de ce système avec un catalyseur de la réduction des protons en dihydrogène semble donc être une piste très intéressante dans le but de former un système capable de photocatalyser la décomposition complète de l'eau en dioxygène et dihydrogène, sous irradiation de lumière visible uniquement.
Pour ce faire, plusieurs catalyseurs de la réduction des protons en dihydrogène (HEC) ont été déposés ou directement formés sur les fibres de PDPB nanostructuré.

a) $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ 1 % @ PDPB Ns

Les clusters de $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ sont connus pour être des catalyseurs de la réduction des protons en dihydrogène lorsqu'ils sont greffés sur des nanoparticules de TiO_2.[128] Ces clusters sont composés d'un nombre variable d'empilement hélicoïdal de $Pt_3(CO)_6$, n allant de 2 à 10. Chaque niveau est constitué de trois atomes de platine reliés en triangle, de 3 molécules de monoxyde de carbone CO pontantes entre deux atomes de platine et de 3 autres molécules de CO terminales coordonnées chacune à un atome de platine. Plus le cluster est oxydé plus le nombre de niveaux empilés augmente, et ce jusqu'à un nombre maximum de 10 niveaux.[129]
Les clusters ont été synthétisés par radiolyse : une solution d'éthanol contenant un précurseur de Pt(II) ou Pt(IV) a été placée sous 1 atm. de CO et irradiée par rayonnement gamma.[130] La taille du cluster est fixée par la dose d'irradiation gamma. Nous avons essayé de greffer les clusters $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ synthétisés sur des fibres de PDPB Ns afin de les utiliser comme co-catalyseurs et ainsi de combiner leurs capacités catalytiques avec celles du PDPB Ns.
Le matériau $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ 1 % @ PDPB Ns a été synthétisé par mise en contact de 1 % de clusters

[128] E. Kowalska, H. Remita, C. Colbeau-Justin, J. Hupka, et J. Belloni, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112,* 1124
[129] B. Le Gratiet, H. Remita, G. Picq, et M.O. Delcourt, *Radiat. Phys. Chem.* **1996**, 2, 263
[130] M. Tréguer, H. Remita, P. Pernot, J. Khatouri, et J. Belloni, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 6102

$[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ avec une solution de PDPB nanostructuré. Les clusters de Pt présentent des spectres d'absorption UV-visible qui sont caractéristiques de leurs tailles. En effet, les $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ (verts) absorbent à 390 nm et 615 nm, alors que les $[Pt_3(CO)_6]_5^{2-}$ présentent des bandes d'absorption à 370 nm et 560 nm.[128]
Les polymères PDPB Ns mis en contact avec les clusters de $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ sont récupérés par extraction, séchés, lavés puis redissouts afin de réaliser la mesure d'absorption UV-visible. La présence des clusters de $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ sur les fibres de PDPB Ns est confirmée par la combinaison de l'absorption très intense dans l'UV du PDPB Ns et de la bande à 615 nm des clusters de $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ (Fig. A12).

Lors des tests photocatalytiques de décomposition de l'eau, la détection de dihydrogène a malheureusement échouée, mais les capacités du PDPB Ns pour la production de dioxygène se sont révélées être améliorées par la présence des clusters de platine. Ces derniers semblent agir comme capteur d'électrons lors de la réaction d'oxydation de l'eau (Fig. A13).
Nous n'avons pas poursuivi la caractérisation de ces composés au vue de l'échec au test préliminaire de production de dihydrogène.
Ainsi, dans nos conditions expérimentales, le matériau $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ 1 % @ PDPB Ns ne semble pas être en mesure de réaliser la catalyse de la production de dihydrogène.

b) NPs Pt 1 % @ PDPB Ns

Les nanoparticules de platine sont connues pour être de très bons catalyseurs de la production de dihydrogène, comme cela a été abordé dans l'introduction de cette thèse. Il a donc été décidé de former *in-situ* des nanoparticules de platine sur les fibres de PDPB Ns.
Le matériau NPs Pt 1 % @ PDPB Ns est formé par photo-réduction de 1 % de nanoparticules de platine sur le PDPB nanostructuré en solution. La présence des particules de Pt sur les fibres de PDPB Ns a été confirmée par microscopie électronique à balayage (Fig. A14). Malheureusement une partie des nanoparticules de platine semble s'être formée de manière libre et non greffée aux fibres de polymère. La quantité de platine (1 %) semble être trop importante.

Lors des tests photocatalytiques d'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible, aucune production de dioxygène par ce matériau n'a été observée malgré que différents solvants aient été testés (eau, tampon phosphate, eau/MeOH). Sans surprise, aucune trace de dihydrogène n'a été détectée en chromatographie gazeuse.
Ainsi, dans nos conditions expérimentales, le matériau NPs Pt 1 % @ PDPB Ns ne semble pas être en mesure de réaliser la photocatalyse de l'oxydation de l'eau. La présence en trop grande quantité de platine pourrait expliquer la perte de l'activité photocatalytique du PDPB Ns pour l'oxydation de l'eau. En effet, les nanoparticules de platine en surnombre pourraient constituer des centres de recombinaison de charges, annihilant les séparations de charges photo-induites nécessaires à la catalyse.

Les conditions de synthèse ainsi que les quantités de nanoparticules associées au PDPB Ns ont été optimisées. L'équipe de Hynd Remita a développé une synthèse one-pot, qui consiste a inséré différentes quantités de précurseur des nanoparticules de platine, le Pt(IV), et les monomères de DPB dans les micelles hexagonales. Ce mélange est ensuite traité par radiolyse et le composite NPs Pt x% @ PDPB Ns est ensuite obtenu par le même traitement que le PDPB Ns classique. Les tests photocatalytiques de production de dihydrogène ont montré que par cette technique et avec des quantités faibles de platine, le composite NPs Pt x% @ PDPB Ns produisait du dihydrogène à partir d'eau sous irradiation de lumière visible, sans ajout de donneur d'électrons. Ces tests préliminaires sont très encourageants et sont poursuivi.

IV. Conclusion et Perspectives

Nous avons montré dans ce chapitre que les polymères organiques conjugués étaient une classe de photocatalyseurs en plein développement et qui présentaient un grand intérêt dans le domaine de la photosynthèse artificielle. Plus particulièrement, nous avons étudié l'octamère de PDPB nanostructuré qui est le troisième polymère organique semi-conducteur capable de réaliser l'oxydation de l'eau en dioxygène sous irradiation de lumière visible, sans aucun additif ni co-catalyseur. Ce polymère est capable à lui seul de réaliser le rôle de chromophore, de catalyseur et d'accepteur d'électrons ; contrairement aux systèmes moléculaires qui nécessitent à minima 3 composants.

De plus, l'utilisation pérenne et efficace du PDPB Ns sur plusieurs cycles de photocatalyse a été démontrée, et ce, sans altération du matériau. Les études mécanistiques ont également permis de comprendre un peu mieux le mécanisme de catalyse de cette réaction par le PDPB Ns. Celle-ci semble être réalisée en deux étapes, avec pour intermédiaire l'eau oxygénée issue de l'oxydation de l'eau à deux électrons, et qui évoluerait ensuite en dioxygène.

Quant à la production de combustibles solaires, qui est le but de la photosynthèse artificielle, les études ont montré que les électrons et protons libérés lors de l'oxydation de l'eau étaient récupérables sur le polymère. Ils ont permis de réduire des composés organiques et ainsi de stocker des équivalents de dihydrogène. Plusieurs essais afin de combiner le PDPB Ns avec un catalyseur de la réduction des protons en dihydrogène, et ainsi former un système complet de décomposition de l'eau, ont été menés. Après optimisation, de premiers résultats très encourageants ont été obtenus avec le composé NPs Pt 0,1 avec la détection de dihydrogène par chromatographie gazeuse.

Une autre piste serait l'utilisation de catalyseurs de la production de dihydrogène à base de composés plus abondants et donc moins coûteux que le platine.[131,132] Les C-Dots sont envisagés ainsi que les nanoparticules de nickel.[90,91]

De plus, les études photoélectrochimiques et photophysiques ont permis de confirmer que le PDPB Ns était un oligomère semi-conducteur sous irradiation. Cela permet d'envisager l'utilisation du PDPB Ns comme composant prometteur d'une photoanode dans une cellule photoélectrochimique. Ainsi, une photoanode à base de PDPB Ns réaliserait l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible, tandis que la réduction des protons ou du dioxyde de carbone serait réalisée par une (photo)cathode dédiée à cette réaction.

Le fait que la photocatalyse par le PDPB Ns ait lieu à pH neutre, et non basique comme classiquement pour l'oxydation de l'eau (anode), est un avantage vers la compatibilité des conditions de réaction nécessaires à l'anode et à la cathode (pH acides en général) et donc vers l'ingénierie d'une cellule photoélectrochimiques de décomposition de l'eau sous irradiation lumineuse visible.

[131] E. Kemppainen, A. Bodin, B. Sebok, T. Pedersen, B. Seger, B. Mei, D. Bae, P. C. K. Vesborg, J. Halme, O. Hansen, P. D. Lund, et I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.,* **2015**, *8*, 2991

[132] V. S. Thoi, Y. Sun, J. R. Long, et C. J. Chang, *Chem. Soc. Rev.,* **2013**, *42*, 2388

Chapitre 2 : *Des analogues de Bleu de Prusse aux oxydes métalliques, catalyseurs de la photo-oxydation de l'eau*

Dans cette partie, les capacités de nanoparticules vont être explorées pour la catalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible. Des analogues de Bleu de Prusse ainsi que les oxydes métalliques formés à partir de ces précurseurs seront intégrés dans un système photocatalytique complet et testés pour cette réaction grâce au dispositif de la cellule de Clark décrit dans le Chapitre 1.

I. Les systèmes photocatalytiques de type Donneur-Photosensibilisateur-Accepteur

Afin de réaliser une séparation des charges efficace, les trois fonctions nécessaires à la photocatalyse d'une réaction ont été séparées, et chacune d'elles sera prise en charge par une sous-unité spécialisée. Le découplage des fonctions a été pensé dans le but d'étudier chacune des sous-unités, de les faire varier et ainsi permettre leur optimisation. Ce type de système photocatalytique représenté dans la Figure 57 est appelé D-P-A et comporte trois parties, le donneur d'électron D, le photosensibilisateur aussi dénommé chromophore P, et l'accepteur d'électrons A. Dans le cas de la photocatalyse de l'oxydation de l'eau, le chromophore va réaliser l'absorption et la conversion en potentiel chimique de l'énergie lumineuse ; le donneur d'électron sera un catalyseur de l'oxydation de l'eau qui pourra être activé par oxydations successives, l'accepteur d'électrons permettra de capter les électrons issus de l'oxydation de l'eau et ainsi de séparer les charges, et un tampon régulera le pH de la solution car des protons sont également libérés lors de cette réaction (Équ. 1 Tab. 1).

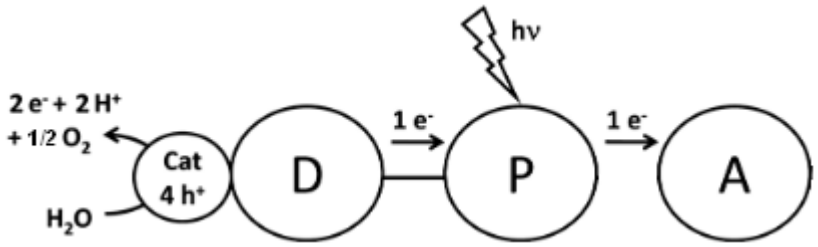


Figure 57 : *Schéma d'un système D-P-A : Donneur d'électron (catalyseur de l'oxydation de l'eau) - Photosensibilisateur (chromophore) - Accepteur d'électrons.*[133]

Dans les études qui seront décrites dans ce chapitre, les assemblages photocatalytiques qui ont été développés sont de type D-P-A, et le chromophore que nous avons utilisé est le $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Ce chromophore absorbant dans le bleu est un des plus courants dans le domaine de la photocatalyse, depuis qu'il a été montré que son état excité pouvait réaliser un transfert électronique vers un accepteur d'électrons.[134,135] En effet, après excitation lumineuse à 460 nm du chromophore, l'accepteur d'électrons va permettre de former du ruthénium (III) par désexcitation oxydative. Ce chromophore ruthénium (III) va ensuite se faire régénérer en ruthénium (II) en oxydant à son tour le catalyseur. Ce cycle de transferts électroniques successifs doit être répété plusieurs fois tout en maintenant la séparation et l'accumulation des charges positives sur l'unité catalytique, pour que celle-ci puisse réaliser l'oxydation de l'eau en dioxygène.
Le principe des systèmes photocatalytiques de type D-P-A et les propriétés du chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ seront abordé de manière plus exhaustive dans le Chapitre 3 de cette thèse.

[133] S. Karlsson, J. Boixel, Y. Pellegrin, E. Blart, H.-C. Becker, F. Odobel, et L. Hammarstrom, *Faraday discuss.*, **2012**, *155*, 233
[134] P. R. Vagelos, W. S. Hancock, D. J. Prescott, W. L. Nulty, J. Weintraub, G. R. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 1800
[135] H. D. Gafney et A. W. Adamson*, J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8238

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps étudier l'influence de la composition des analogues de Bleu de Prusse ainsi que de différents paramètres réactionnels sur leurs activités pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau. Par la suite, afin d'étudier et de comprendre les propriétés catalytiques pour cette réaction des oxydes métalliques formés dans une matrice de silice, nous testerons plusieurs compositions d'oxydes métalliques synthétisés à partir de différents précurseurs.

II. Les analogues de Bleu de Prusse (ABP)

1) Le Bleu de Prusse et ses analogues

Le Bleu de Prusse originel, appelé aussi Bleu de Berlin $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 .xH_2O$, a été découvert il y a 300 ans et a été très utilisé en peinture comme pigment bleu foncé. En effet, il présente une forte absorption autour de 700 nm.[136]

Les analogues de Bleu de Prusse (ABP), de formule générale $A_hM_k[M'(CN)_6]_l .mH_2O$ (avec A cations métalliques alcalins et M/M' ions métalliques de transition), sont dérivés du Bleu de Prusse dans lequel sont remplacés tout ou partie des atomes de fer par d'autres types de métaux, comme par exemple le cobalt Co. Dans leur structure cristalline représentée dans la Figure 58, les analogues de Bleu de Prusse sont cubiques avec un mode de réseau à faces centrées, et les métaux de transition sont reliés par des ponts cyanures. Des cations alcalins peuvent être présents dans les sites interstitiels.
L'une des techniques les plus utilisées actuellement pour synthétiser les analogues de Bleu de Prusse est celle du goutte-à-goutte, que j'aborderai plus loin dans le descriptif de la synthèse des ABP étudiés.[137] Les particules obtenues sont en général de taille nanométrique, de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres selon les métaux utilisés, et peuvent former des solutions colloïdales une fois mises dans un solvant.

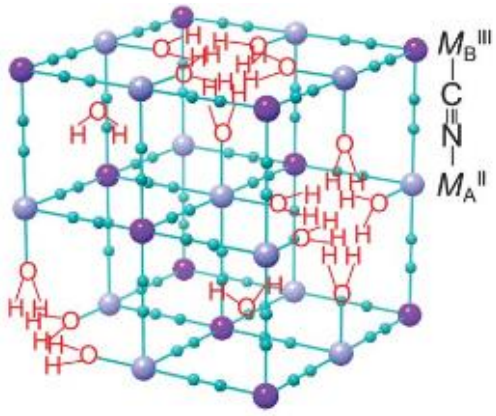


Figure 58 : *Représentation d'une maille de la structure cubique d'analogues de Bleu de Prusse de type $M_a^{II}[M_B^{III}(CN)_6]_{2/3} .zH_2O$ (avec les métaux de transition M_B^{III} en violet foncé et M_A^{II} en violet clair, les ponts cyanures CN en cyan, et les sites vacants occupés par des molécules d'eau en rouge).*[138]

[136] M. Kaneko, X.-H. Hou, et A. Yamada*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1986**, *82*, 1637
[137] M. Berrettoni, M. Giorgetti, S. Zamponi, P. Conti, D. Ranganathan, A. Zanotto, M. L. Saladino, et E. J. Caponetti, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 6401
[138] H. Tokoro et S.-I. Ohkoshi, *Dalton Trans*., **2011**, *40*, 6825

Ces multiples combinaisons permettent, dans la famille des analogues de Bleu de Prusse, de garder la même structure cubique avec un mode de réseau à faces centrées, tout en modifiant les métaux de transition afin de conférer aux systèmes des propriétés variées. Ainsi les analogues de Bleu de Prusse ont beaucoup été étudiés pour leurs propriétés magnétiques,[139] photomagnétiques,[140] pour le stockage d'information également, et plus récemment avec un certain engouement pour la catalyse.

2) Utilisation des ABP en (photo)catalyse : état de l'art

Le groupe de Kaneko dans les années 1980 a été le premier à travailler sur l'utilisation du Bleu de Prusse pour des applications en électrocatalyse et en photocatalyse de l'oxydation de l'eau. Un système associant le Bleu de Prusse et le chromophore tris(2,2'-bipyridyl) ruthénium(II) ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$) a été étudié, et la production de dioxygène et dihydrogène sous irradiation de lumière bleue a été détectée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse.[141] Les analyses en spectroscopie de masse ont confirmé que le dioxygène et le dihydrogène étaient bien issus de l'eau. En effet, l'utilisation d'eau marquée isotopiquement, D_2O et $H_2{}^{18}O$ a conduit à la formation et détection de D_2 et $^{18}O_2$.[142] Il faut remarquer qu'avec ce système la catalyse de la dissociation de l'eau n'a été possible qu'à pH 2 et que l'efficacité du système s'est révélée très modeste. Toutefois, dans cet article le groupe a pu étudier les mécanismes de photocatalyse et montrer que le Bleu de Prusse (BP) était capable de réaliser à pH 2 la désexcitation oxydative du chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ en $[Ru(bpy)_3]^{3+}$, et ainsi former l'espèce BP^-. Cette espèce BP^- est alors capable sous irradiation à 700 nm (formation de BP^{-*}) de réduire les protons en dihydrogène. De plus, à pH 2 l'espèce $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ formée peut être régénérée en $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ par transfert électronique du BP qui devient l'espèce BP^+, et est alors en mesure d'oxyder l'eau en dioxygène. Le rendement de cette désexcitation oxydative qui initie la séparation de charges, a été estimé à 8,5 % seulement, ce qui explique les faibles quantités de dihydrogène et de dioxygène dégagées.[140] L'ensemble de ce mécanisme et les niveaux de potentiels des espèces impliquées, sont représentés dans la Figure 59.

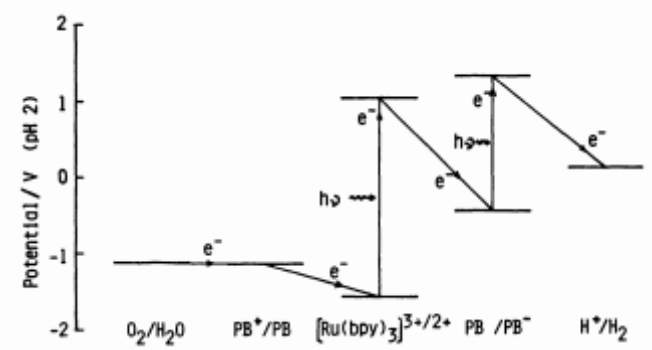


Figure 59 : *Diagramme des potentiels de photolyse de l'eau par le système constitué de Bleu de Prusse et de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (tiré de [142]).*

[139] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, et F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 1023

[140] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, et K. Hashimoto, *Science,* **1996**, *272*, 704

[141] M. Kaneko, N. Takabayashi, et A. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1982**, *11*, 10, 1647

[142] M. Kaneko, N. Takabayashi, Y. Yamauchi, et A. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1984**, *57*, 1, 156

Dans un autre article de ce groupe, les Bleu de Prusse ont également été utilisés pour stocker des électrons dans des batteries.[143] En effet, ces nanoparticules présentent des propriétés conférées par leur structure, comme par exemple la stabilisation des charges par délocalisation sur l'ensemble de la particule, ou le fait que les sites de Fe(II) soient oxydables en Fe(III) de manière réversible. Ainsi, le Bleu de Prusse déposé sur une électrode d'ITO (oxyde d'indium-étain) présente deux vagues d'oxydation en électrochimie, la première à 0,20 V (vs Ag/AgCl) pour le couple BP/BP^+ et la seconde à 0,89 V (vs Ag/AgCl) pour le couple BP^+/BP^{2+}.
Par la suite ces chercheurs ont étudié le comportement du Bleu de Prusse en déposant le matériau sur une électrode de graphite et ils ont observé un photocourant oxydatif sous irradiation lumineuse.[144]

A l'heure actuelle, l'analogue de Bleu de Prusse le plus étudié dans la littérature est l'ABP CoFe, composé d'un mélange d'ions cobalt et d'ions fer, obtenu sous forme de poudre composée de grains de taille comprise entre 200 et 320 nm.[145] Ce composé a été entre autre déposé sur des nanotubes de carbone (CNTs) afin de catalyser la réaction d'époxydation du styrène.[146] L'activité catalytique de ce matériau composite (ABP CoFe@CNTs) s'est révélée plus importante que celles des ABP CoFe et des nanotubes de carbone testés séparément. Cette synergie d'action viendrait du fait que ce nouveau composé présente une surface supérieure et une meilleure dispersion des particules d'ABP comparé à l'ABP CoFe seul : les nanotubes de carbone servant de support pour les catalyseurs.

Très récemment, un métallo-polymère comportant des nanoparticules d'analogue de Bleu de Prusse CoFe, le cobalt pentacyanoferrate/poly(4-vinylpyridine) ([$CoFeCN_5$-PVP]), a également été testé pour l'électrocatalyse de l'oxydation de l'eau.[147] Cette préparation en polymère de coordination plutôt qu'en particules a permis d'améliorer la concentration surfacique en sites cobalt d'environ 7 fois, ce qui a eu pour conséquence d'augmenter l'activité catalytique de ce matériau. Néanmoins, un potentiel électrique a du être appliqué au système pour permettre cette activité catalytique.

En 2015, l'équipe de Fukuzumi a également reporté un système composé d'un complexe hétéropolynucléaire de cyanure d'ions cobalt et d'ions platine, $[Co^{II}(H_2O)_m]_n[(Co^{III}_{1-x}Pt^{IV}_x)(CN)_6]$, du chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et du persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) comme accepteur d'électrons. Ce système a été développé pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible. Le mécanisme de cette réaction ainsi que les résultats obtenus sont reproduits dans la Figure 60.[148] En ajoutant progressivement des ions Co^{III}, remplaçant ainsi les Co^{II} dans les sites du complexe, ils ont montré que les sites Co^{II} étaient indispensables à la catalyse. L'adsorption du chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ sur ces composés au cours de la photocatalyse, a été montrée par détection des bandes des bipyridines en spectroscopie infra-rouge. De plus, la spectroscopie infra-rouge a montré qu'aucune dégradation du complexe catalytique n'avait lieu au cours de la photocatalyse.

[143] M. Kaneko et T. Okada, *J. Electroanal. Chem*., **1988**, *255*, 45-52
[144] M. Kaneko, S. Hara, et A. Yamada*, J. Electroanal. Chem*., **1985***, 194*, 165-168
[145] J.-D. Cafun, J. Lejeune, F. Baudelet, P. Dumas, J.-P. Itié, et A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2012**, *51*, 9146-9148
[146] Q. Wang, S. He, N. Wang, J. Zhao, J. Fanga, et W. Shenab, *New J. Chem*., **2016**, *40*, 3244
[147] M. Aksoy, S. V. Kumar Nune, et F. Karadas, *Inorg. Chem*., **2016**, *55*, 4301−4307
[148] Y. Yamada, K. Oyama, R. Gates, et S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2015**, *54*, 5613 –5617

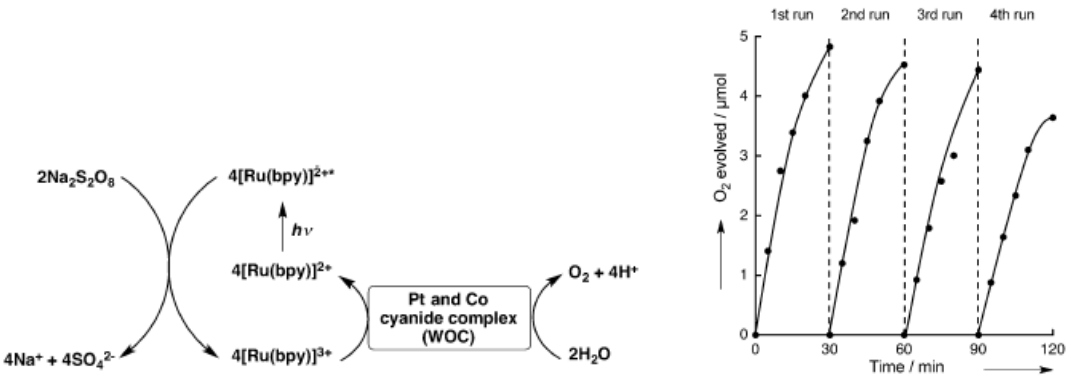


Figure 60 : *Mécanisme proposé pour la photo-oxydation de l'eau par le système (gauche) ; 4 cycles de production de dioxygène par le système sous irradiation de lumière visible (droite) (tirées de [145]).*

Un autre exemple de système photocatalytique pour l'oxydation de l'eau, cette fois-ci sous irradiation de lumière bleue, a été publié par l'équipe de Galán-Mascarós en 2014 et est représenté dans la Figure 61. Dans cette étude l'activité catalytique de divers composés d'ABP a été testée dans un système comportant le chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et le persulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ comme accepteur d'électrons.[149]

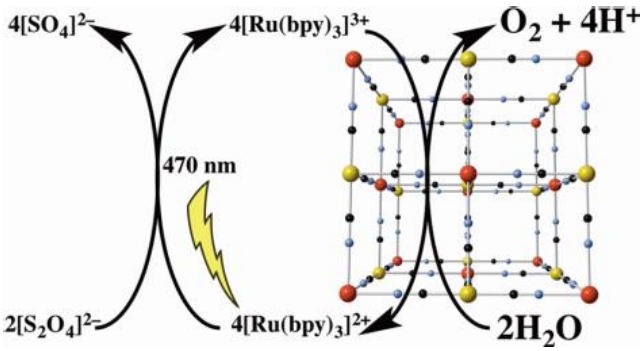


Figure 61 : *Schéma du mécanisme d'oxydation de l'eau par les systèmes utilisés par Galán-Mascarós composés d'analogues de Bleu de Prusse, sous irradiation de lumière bleue (tirées de [149]).*

Les productions de dioxygène sont représentées dans la Figure 62. A partir du moment où l'irradiation bleue (λ= 470 nm) est déclenchée, on constate une production de dioxygène pour les systèmes comportant des ABP de type CoCo et CoFe, et cette évolution de dioxygène a été attribuée à la photocatalyse de l'oxydation de l'eau.

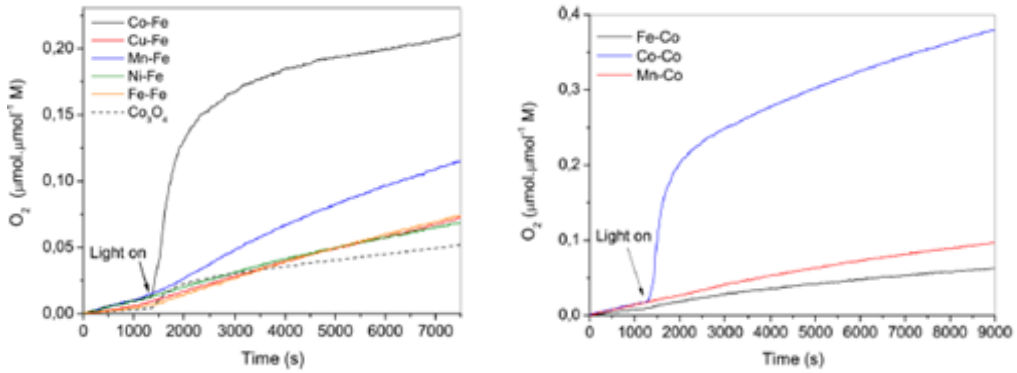


Figure 62 : *Production d'O_2 par les systèmes étudiés contenant différents ABP, sous irradiation lumineuse à 470 nm (tirées de [149]).*

[149] S. Goberna-Ferrón, W. Y. Hernández, B. Rodríguez-García, et J. R. Galán-Mascarós, *ACS Catal.*, **2014**, *4,* 1637−1641

Dans cette étude, seuls les ABP comportant des ions cobalt aux positions M^{2+} ont permis de catalyser l'oxydation de l'eau. Galàn-Mascarós confirme ainsi, tout comme l'a fait Fukuzumi quelques années auparavant, que ce sont les sites Co(II) des ABP qui réalisent la catalyse de l'oxydation de l'eau.

3) *Les systèmes étudiés pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau*

Inspirés par les résultats de Galán-Mascarós nous avons comparé l'activité de plusieurs ABP pour la catalyse de la réaction d'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière bleue, dans un système photocatalytique de type D-P-A avec le chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et un accepteur d'électrons. Le chromophore et l'accepteur d'électrons sont homogènes dans la solution aqueuse utilisée, contrairement aux ABP. Le fait que le système photocatalytique soit en phase hétérogène a compliqué la compréhension des mécanismes photo-induits. Pour essayer de comprendre comment fonctionnait la photocatalyse de l'oxydation de l'eau par ces systèmes, les paramètres réactionnels ont tout d'abord été optimisés avec le système d'ABP CoFe, de formule chimique $Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7} . 18H_2O$. Dans un second temps, l'activité d'un système composé des nanoparticules d'analogue de Bleu de Prusse CoCo, de formule chimique $Co_4[Co(CN)_6]_{2,7} . 18H_2O$ a été testé en utilisant les paramètres précédemment optimisés, afin de comparer l'impact de la composition des ABP sur la production photocatalysée de dioxygène. Des facteurs limitants la photocatalyse ont pu être identifiés sans toutefois réussir à comprendre les mécanismes mis en jeu lors de cette photocatalyse complexe en phase hétérogène.

a) La synthèse des ABP CoFe et CoCo

La synthèse dite « goutte-à-goutte » des ABP CoCo et CoFe a été réalisée par Dr. Virgile Trannoy au cours de sa thèse au LCI sous la direction du Professeur Anne Bleuzen, et est schématisée dans la Figure 63.[150] Une solution aqueuse d'hexacyanométallate (III) de potassium a été ajoutée goutte-à-goutte dans une solution aqueuse acide de $Co(NO_3)_2$. Pour synthétiser CoCo et CoFe, les sels $K_3[Co(CN)_6]$ et $K_3[Fe(CN)_6]$ ont été utilisés respectivement. Les poudres d'ABPs obtenues sont de couleur rose pâle pour l'ABP CoCo et marron foncé pour l'ABP CoFe.

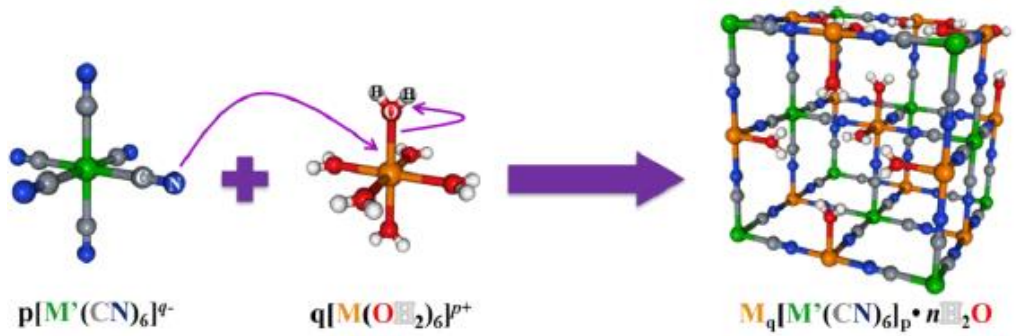


Figure 63 : *Équation chimique et schéma des espèces impliquées dans la formation d'un ABP, et représentation d'une maille élémentaire d'ABP (tirée de [150]).*

Ces analogues de Bleu de Prusse ne sont pas capables d'initier la séparation de charges nécessaire au déroulement d'une réaction de photocatalyse. C'est pour cela que nous avons étudié leurs activités dans un système complet comportant un chromophore et un accepteur d'électrons, avec les ABP jouant le rôle de catalyseurs de l'oxydation de l'eau.

[150] Thèse Virgile Trannoy « Vers l'Elaboration de Pistes Magnétiques Enregistrables : De la Molécule au Matériau »

Les analogues de Bleu de Prusse ont été caractérisés par Microscopie Électronique à Transmission (MET), analyse élémentaire, diffraction des rayons X, ainsi que par spectroscopie infra-rouge.
Les images MET des poudres d'ABP CoCo et d'ABP CoFe sont présentées dans la Figure 64.

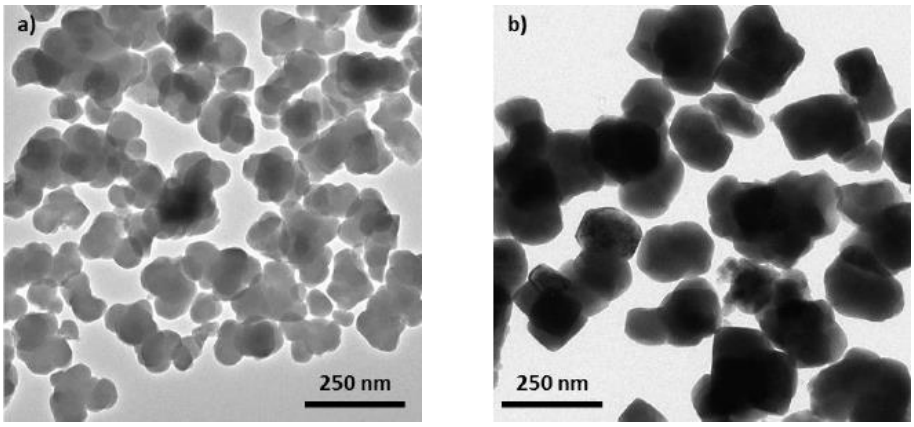


Figure 64 : *Images MET de a) ABP CoCo et b) ABP CoFe (tirées de [147]).*

On observe une nette différence de taille entre les particules des deux ABP. En effet, les particules d'ABP CoCo ont une taille comprise entre 100 et 160 nm, alors que celles de CoFe ont une taille comprise entre 200 et 320 nm.
De plus, il y a une variation dans la taille des nanoparticules d'ABP synthétisées au LCI et celles synthétisées par Galán-Mascarós. En effet, ces dernières ont une taille de 300 à 350 nm pour l'ABP CoCo, et de 200 nm environ pour l'ABP CoFe. La taille des nanoparticules d'analogues de Bleu de Prusse dépend des conditions de précipitations en solution, et va influer sur le rapport (surface/volume) des nanoparticules d'ABP, et va donc avoir des conséquences entre autres sur leurs propriétés catalytiques.

b) Optimisation des paramètres avec le système photocatalytique d'ABP CoFe

Les expériences contrôles ont validé le fait que les trois composants du système photocatalytique (chromophore, catalyseur et accepteur d'électrons) étaient nécessaires pour réaliser la photocatalyse de la production de dioxygène à partir de l'eau sous irradiation lumineuse bleue (Fig. A15). En effet, quelle que soit la combinaison, s'il manque un des trois composés au système, aucune activité pour la production de dioxygène sous irradiation de lumière bleue n'est détectée.

Les solutions étudiées ont été dégazées avant le début de l'irradiation, ce qui se traduit par une diminution de la concentration en dioxygène jusqu'à environ 0 µM. L'étanchéité de notre montage est ensuite vérifiée par le constat d'un niveau stable même après l'arrêt du dégazage. L'irradiation sous lumière bleue est lancée à 30 minutes pour toutes les expériences et est indiquée par une flèche bleue.

La nature de l'accepteur d'électrons : $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ou $Na_2S_2O_8$:

Afin de déterminer quel accepteur d'électrons était le plus adapté à l'activité du système photocatalytique, les productions de dioxygène ont été comparées en utilisant deux accepteurs d'électrons différents dans les mêmes conditions opératoires, le chlorure de cobalt pentamine $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ et le persulfate de sodium $Na_2S_2O_8$.
La Figure 65 représente les productions de dioxygène par photocatalyse de l'oxydation de l'eau pour les deux cas.

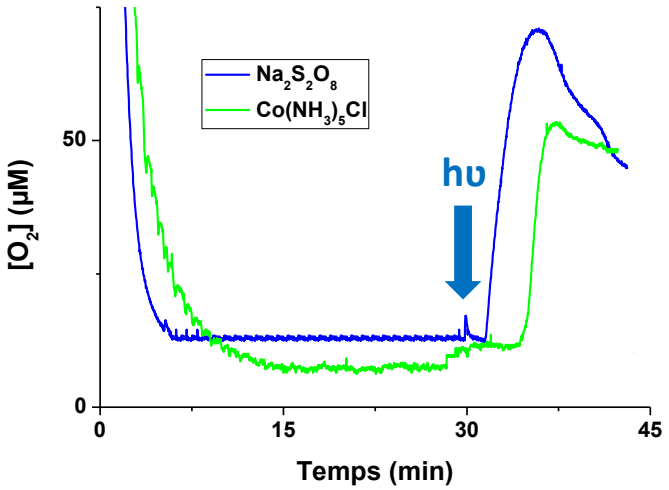


Figure 65 : *Mesure par électrode de Clark de la production de dioxygène par le système d'ABP CoFe 8 mg, [accepteur d'électrons] 4 mM, $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 2,5 mM dans 2 mL de tampon phosphate 100 mM de pH 7 sous irradiation à 460 nm.*

Nous pouvons constater que dans les deux cas, la production de dioxygène débute quasiment immédiatement lorsque l'irradiation est lancée (flèche bleue) mais s'arrête très vite et les concentrations en dioxygène produit sont assez faibles avec 60 µM (soit 2,95 µmol) ou 45 µM (soit 2,19 µmol) lorsque le $Na_2S_2O_8$ ou le $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ sont utilisés respectivement.

Le persulfate de sodium est l'accepteur d'électrons le plus couramment utilisé en combinaison avec le chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. On peut voir que la production de dioxygène dans le cas du persulfate est plus importante que celle dans le cas du $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. En effet le persulfate $S_2O_8^{2-}$ est en général un accepteur d'électron très efficace car il est réduit une première fois photochimiquement lors de la désexcitation oxydative du $[Ru(bpy)_3]^{II}$* en $[Ru(bpy)_3]^{III}$, formant des radicaux sulfanyls $SO_4^{\bullet-}$ très oxydants qui peuvent oxyder thermiquement à leur tour le composé $[Ru(bpy)_3]^{II}$, ce qui porte la capacité d'accepteur d'électrons du persulfate à deux électrons par photon.[151] Néanmoins la production par cet accepteur de deux électrons par molécule, n'est pas deux fois plus importante que celle du $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ qui n'accepte que un électron par molécule.
De plus, avec ce composé persulfate, on peut remarquer que le dioxygène produit est en partie consommé dans un deuxième temps, ce qui se traduit par une concentration en dioxygène qui diminue de 60 µM à environ 45 µM. Ce phénomène photo-induit de consommation de dioxygène par le persulfate ou ses radicaux,[152] a également été observé lors de l'expérience de contrôle sans catalyseur, avec uniquement le chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et le $Na_2S_2O_8$ (Fig. A15).

Quant à la concentration de dioxygène produit par le système ABP CoFe/$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$/$[Ru(bpy)_3]^{2+}$,

[151] Y. Yamada, K. Oyama, T. Suenobu, et S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 3418
[152] A. L. Kaledin, Z. Huang, Y. V. Geletii, T. Lian, C. L. Hill, et D. G. Musaev, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 73–80

elle semble se stabiliser à 45 µM sur le temps d'étude. Une petite consommation de dioxygène peut être observée, de l'ordre de 2 µM, pouvant correspondre à l'équilibration de la concentration en dioxygène dans la cellule de Clark. L'expérience de contrôle sans catalyseur, avec uniquement le chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et le $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (Fig. A15), ne montre pas de photo-induction d'une consommation de dioxygène.

Au vue de ces observations, il nous a semblé que l'utilisation du persulfate dans ces conditions soulevait plusieurs questions sur le mode d'action et la réactivité de cet accepteur d'électrons ; et nous avons préféré nous diriger vers un autre accepteur d'électrons, le sel de Co(III) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, pour cette étude avec les ABP.[153,154]

Le pH de la solution photocatalytique

La réaction d'oxydation de l'eau dégage du dioxygène mais également des électrons et des protons (Équ. 1 Tab. 1). Les électrons sont pris en charge par l'accepteur d'électrons et le tampon permet de réguler la concentration en protons dans la solution.

De plus, la réduction de l'accepteur d'électrons irréversible cobalt pentamine par les électrons produits lors de l'oxydation de l'eau, libère 5 molécules de NH_3 par molécule de $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ réduite. Ces molécules d'ammoniaque vont se protoner, ce qui aura pour conséquence de basifier peu à peu la solution au cours de la photocatalyse. Toutefois, les expériences sont menées dans la zone d'efficacité de régulation du pH du tampon, puisque selon de précédentes études il faudrait un tampon de 100 mM pour prendre en charge 20 mM d'accepteur d'électrons $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ réduit, et maintenir un pH stable. Dans notre cas la concentration du tampon phosphate utilisée est de 100 mM et la concentration en $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ est de 4 mM.

Tous ces facteurs nous ont poussés à étudier l'influence du pH du tampon utilisé sur l'activité du système photocatalytique. Le tampon phosphate peut couvrir une gamme de pH allant de 5,5 à 8, ce qui nous a permis de comparer uniquement l'impact du pH de la solution sur l'activité catalytique, sans modifier la nature des sels constituant le tampon. Dans la Figure 66 sont comparées les productions de dioxygène par le système composé d'ABP CoFe à différents pH de la solution.

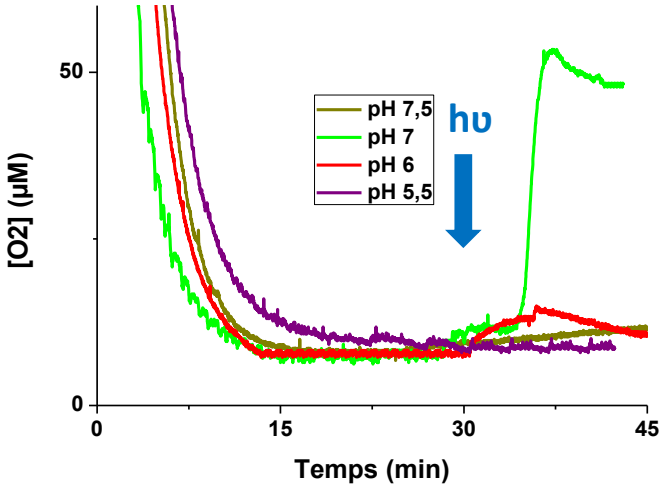


Figure 66 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par le système constitué d'ABP CoFe 8 mg, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 4 mM, $[Ru(bpy)_3\ Cl_2]$ 2,5 mM dans 2 mL de tampon phosphate 100 mM de pH variable, sous irradiation à 460 nm.*

On peut voir que les courbes correspondant au pH 7,5 et pH 5,5, restent stables même après le début de l'irradiation bleue. Aucune production de dioxygène par le système n'est observée à ces

[153] A. Lewandowska-Andralojc et D. E.Polyansky, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 10311-10319

[154] C. Panda, J. Debgupta, D. Díaz Díaz, K. K. Singh, S. Sen Gupta, et B. B. Dhar, *J. Am. Chem. Soc*., **2014**, 136, 12273

deux pH. Quant à la courbe de production à pH 7, on peut voir que 45 µM de dioxygène sont produits en 10 min sous irradiation bleue, contre seulement 5 µM à pH 6. On peut donc déterminer que l'activité catalytique du système est maximale à pH 7.
Ces résultats pourraient être expliqués par le fait que le potentiel de la réaction d'oxydation de l'eau en dioxygène ainsi que le potentiel des analogues de Bleu de Prusse soient dépendants du pH de la solution. Les investigations ont donc été poursuivies avec un tampon de pH 7.

La concentration du photosensibilisateur

Comme expliqué dans l'introduction, la photocatalyse d'une réaction commence par l'absorption de la lumière irradiante par le chromophore et par la désexcitation oxydative du chromophore excité par l'accepteur d'électrons.
Le chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ a un coefficient d'extinction molaire ε_λ d'environ 14600 M^{-1} cm^{-1} à 460 nm, ce qui nous a permis de calculer grâce à l'équation de Beer-Lambert, l'absorption de la solution (A) pour la concentration de 2,5 µM en chromophore (C).

$$A = \varepsilon_\lambda \, . \, l \, . \, C \qquad \textit{Équation 10}$$

Avec l la longueur du trajet optique dans la solution traversée, soit 1 cm dans la cellule de Clark.

Ainsi, la concentration en $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ de 2,5 mM correspond à une absorption de 36. Pour une absorption aussi importante, on peut estimer que la totalité de la lumière est absorbée et donc que l'absorption lumineuse est saturante et ne limite pas la catalyse dans notre cas.
Il ne nous a donc pas semblé nécessaire d'optimiser ce paramètre.

La concentration de l'accepteur d'électrons

La concentration en accepteur d'électrons est un paramètre très important qui doit être optimisé dans un système photocatalytique. Les production photocatalytiques de dioxygène par le système à différentes concentrations en cobalt pentamine, allant de 2 mM à 6 mM, ont donc été mesurées et sont reportées dans la Figure 67.

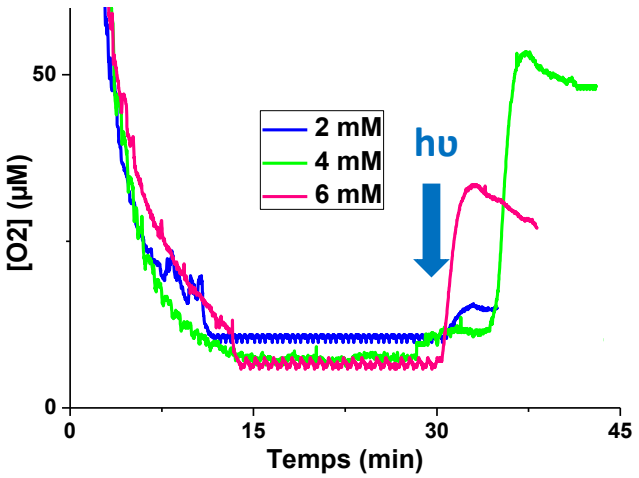


Figure 67 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par ABP CoFe 8 mg, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ variable, $[Ru(bpy)_3]$ Cl_2 2,5 mM dans 2 mL de tampon phosphate 100 mM de pH 7, sous irradiation à 460 nm.*

On peut voir dans la Figure 67 que sous irradiation, les concentrations de dioxygène produit lors de ces expériences atteignent des niveaux de 5 µM, 45 µM et 25 µM pour des concentrations en $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ de 2 mM, 4 mM et 6 mM respectivement. Le maximum de dégagement de dioxygène est atteint pour la concentration intermédiaire en accepteur d'électrons, avec 45 µM d'O_2 produits par le système contenant 4 mM d'accepteur d'électrons (courbe verte).
On peut également remarquer que la production de dioxygène pour une concentration de 6 mM en $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ est inférieure de presque la moitié à celle obtenue pour une concentration de 4 mM. Le $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ est un complexe qui présente une absorption à environ 490 - 500 nm, ce qui est assez proche de la longueur d'onde d'irradiation. Ainsi, si cet accepteur d'électrons est en trop grande quantité, il peut peut-être absorber une partie de la lumière irradiante et ainsi faire écran en diminuant la quantité de photons disponibles pour l'excitation du chromophore. Toutefois, cet effet écran ne devrait diminuer que la vitesse de production et pas la quantité de dioxygène produit finale. Des processus délétères semble prendre le pas dans le cas où 6 mM d'accepteur d'électrons sont utilisés, ayant pour conséquence de diminuer la production de dioxygène.

La quantité de catalyseur ABP CoFe

Le dernier paramètre à avoir été optimisé est la quantité de catalyseur ABP CoFe utilisée. La Figure 68 reporte la production de dioxygène par le système photocatalytique pour les différentes quantités de catalyseur ABP CoFe testées, allant de 4 mg à 12 mg.

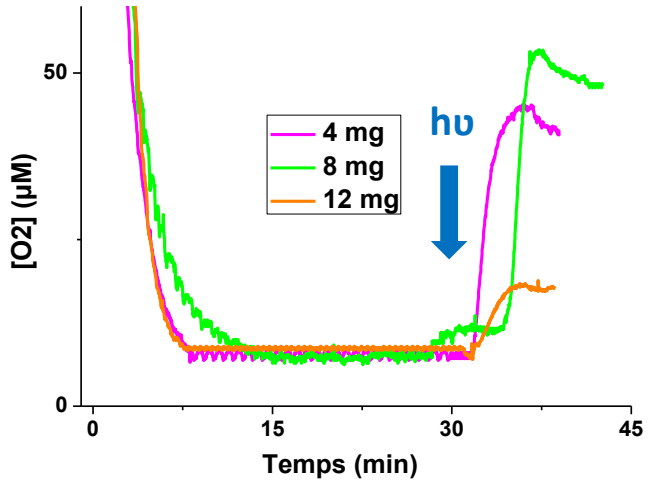


Figure 68 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par des quantités d'ABP CoFe variables, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 4 mM, $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ 2,5 mM dans 2 mL de tampon phosphate 100 mM de pH 7, sous irradiation à 460 nm.*

Les expériences de photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation à 460 nm montrent que les capacités du système comportant 8 mg (courbe verte - 45 µM d'O_2 produit) sont meilleures que celles avec 4 mg (courbe rose - 35 µM d'O_2). Cela peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites catalytiques. Toutefois, en doublant la quantité de catalyseurs dans le système, l'activité catalytique n'a pas été doublée mais seulement un peu augmentée.
Quant au système contenant 12 mg de catalyseur (courbe orange - 10 µM d'O_2), on peut voir que la production de dioxygène a drastiquement diminuée par rapport à celle pour le système contenant 8 mg d'ABP CoFe. Les ABP CoFe sont des particules de couleur marron foncé, et peuvent donc avoir un effet écran sur l'absorption lumineuse du chromophore. Ainsi, si ces nanoparticules sont en trop grande quantité, elles peuvent empêcher l'excitation du chromophore par l'irradiation, menant à

une chute de la photocatalyse par le système.
Les résultats illustrent une faible réactivité pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation par le système $[Ru(bpy)_3]Cl_2/[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$/ABP CoFe.

Malgré une tentative d'optimisation de différents paramètres, aucune rationalisation n'a pu être extraite de ces expériences. Tout d'abord car nous sommes en phase hétérogène, et que l'on ne connait pas le mode de fonctionnement de ces catalyseurs. On ne connait pas non plus l'efficacité du processus de transfert d'électron entre le chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et des nanoparticules à l'état solide.

c) Stabilité des ABP CoFe au cours de la photocatalyse

Une des qualités les plus importantes pour un catalyseur est sa stabilité au cours du cycle catalytique, d'autant plus sous irradiation lors de réactions photocatalytiques. En effet, il a été fréquemment observé que l'espèce catalytiquement active pour l'oxydation de l'eau résultait de la dégradation de l'espèce introduite en solution.
Après réaction, les ABP CoFe ont donc été filtrés et lavées afin de comparer leur composition avec les ABP CoFe non utilisés, par spectroscopie infra-rouge sur fenêtre de KBr. La Figure 69 représente les spectres IR de l'ABP CoFe non utilisées (trace marron) et de l'ABP CoFe après photocatalyse (trace verte). Il est important de noter que les quantités utilisées, et donc récupérées sont assez petites.

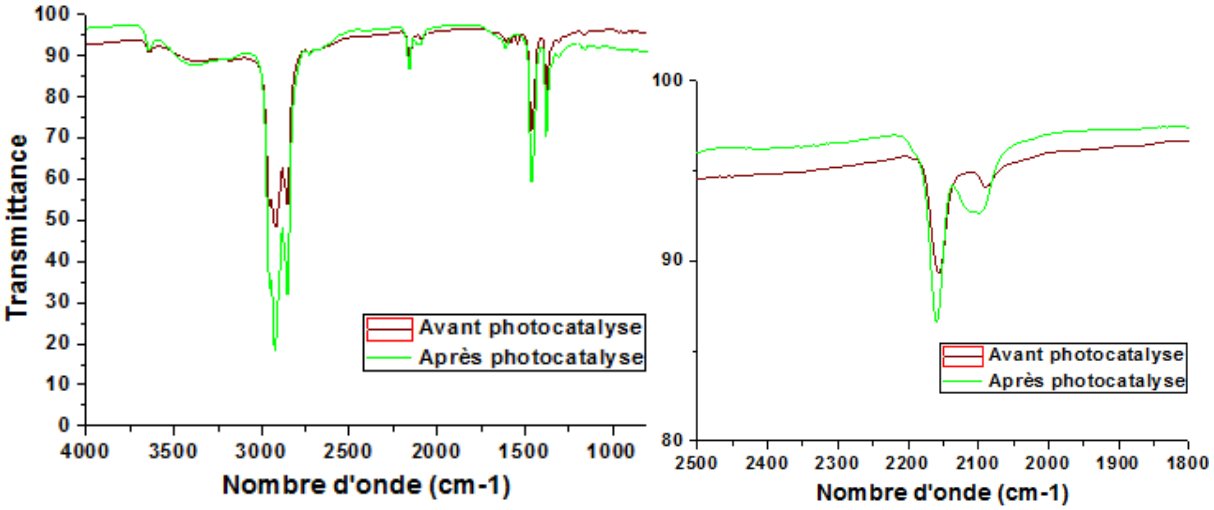


Figure 69 : *Spectres infra-rouge sur pastille de KBr des ABP CoFe avant et après catalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation à 460 nm, zoom entre 1800 et 2500 cm^{-1}.*

La principale bande caractéristique des ABP CoFe se trouve à 2157 cm^{-1}, et elle correspond à la vibration de la liaison NC dans l'enchainement Co(II)(Haut Spin)-NC-Fe(III). On peut voir que la position de ce signal est identique avant et après catalyse.
Quant au signal à 2090 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison NC dans l'enchainement Co(II)(Haut Spin) -NC-Fe(II), il semble déplacé à 2100 cm^{-1} pour le matériau après catalyse.
Il ne semble pas y avoir de changement significatif entre les deux spectres infra-rouge, et aucune preuve analytique de l'altération des catalyseurs ABP CoFe au cours de la photocatalyse n'a été observée. De plus, aucun des auteurs précédemment cités n'a observé de modifications au cours de la photocatalyse pour les composés ABP utilisés, en spectroscopie IR, Raman, diffraction des

rayons X ou microscopie électronique à Transmission.

Il faudrait tout de même dans notre étude avoir recours à d'autres méthodes spectroscopiques comme la diffraction des rayons X, afin de caractériser le matériau après photocatalyse et établir avec plus de certitude si les nanoparticules d'ABP ont subi ou pas des modifications au cours de la photocatalyse.

d) Système photocatalytique d'ABP CoCo

Les paramètres réactionnels optimisés avec l'analogue du Bleu de Prusse CoFe ont été appliqués à la photocatalyse de l'oxydation de l'eau par le système photocatalytique contenant l'ABP CoCo comme catalyseur. Les ABP CoCo sont des nanoparticules composées de Co(II) et de Co(III), de couleur rose et de taille entre 100 et 160 nm.
La Figure 70 représente la production de dioxygène par ce système sous irradiation de lumière bleue.

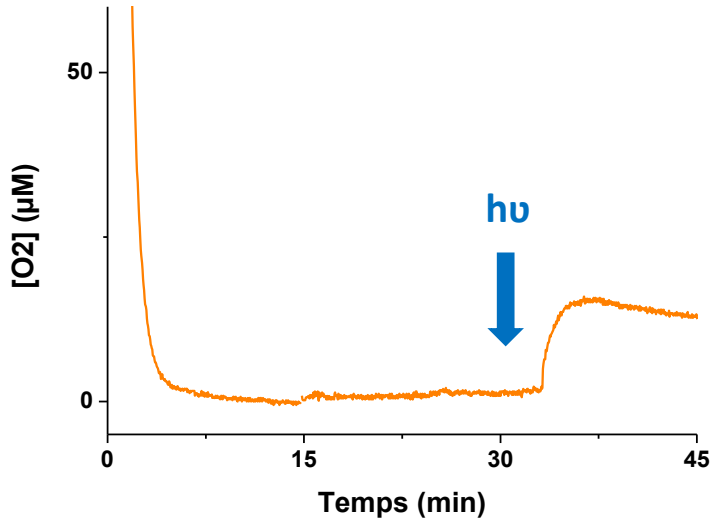


Figure 70 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par 8 mg ABP CoCo, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 4 mM, $[Ru(bpy)_3]$ Cl_2 2,5 mM, dans 2 mL de tampon phosphate 100 mM de pH 7 sous irradiation à 460 nm.*

La production de dioxygène par les ABP CoCo avec le Cobalt pentamine comme accepteur d'électrons est relativement faible. En effet seulement 15 µM (soit 737,5 nmol) de dioxygène ont été produits sous irradiation de lumière bleue. Alors que dans les mêmes conditions de réaction, les ABP CoFe ont permis de former 45 µM de dioxygène. Nous pensons que cela pourrait s'expliquer par le potentiel des ABP CoCo qui pourrait être moins compatible avec celui du chromophore oxydé, que ne l'est le potentiel de l'ABP CoFe.

e) Comparaison des capacités photocatalytiques des systèmes développés avec la publication de Galán-Mascarós

Comparaison des productions de dioxygène

Selon la publication de Galán-Mascarós, les systèmes d'ABP CoFe et d'ABP CoCo qui ont été

développé par son équipe en utilisant le persulfate de sodium, ont permis de produire 0,15 µmol et 0,20 µmol de dioxygène par µmol de catalyseur respectivement (Fig. 62).

Les systèmes photocatalytiques d'ABP CoFe et d'ABP CoCo que nous avons optimisé permettent de produire 60 µM avec le $Na_2S_2O_8$, et 45 µM et 15 µM de dioxygène avec le $Co(NH_3)_5Cl$ respectivement pour l'ABP CoFe ou l'ABP CoCo.

Notre système (ABP CoFe/ $Na_2S_2O_8$ / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$) a permis de produire 60 µM d'O_2 soit 120 nmol d'O_2 produits dans les 2 mL de solution. Selon la loi d'Henry appliquée à l'O_2 (Équ. 3), on peut établir que la concentration en dioxygène dans la phase gazeuse vaut 60 µM/ $3{,}181.10^{-2}$, soit 1,9 mM. Ainsi dans les 1,5 mL de phase gazeuse il y aurait 2,83 µmol d'O_2, ce qui représente en tout **2,95 µmol** (2,83 µmoles + 120 nmol) de dioxygène produits par le système photocatalytique. Ces 2,95 µmol d'O_2 ont été produites par 7,06 µmol d'ABP CoFe, soit 0,42 µmol de dioxygène par µmol de catalyseur dans notre cas.
Quatre électrons sont produits pour chaque molécule de dioxygène formée. Ainsi, on peut établir que **12 µmol** d'électrons ont été produits. La quantité d'accepteur d'électrons $Na_2S_2O_8$ est de 4 mM soit 8 µmol dans la solution de 2 mL. Il peut donc capter **16 µmol** d'électrons, ce qui est bien supérieur aux 12 µmol d'électrons produits lors de l'oxydation de l'eau en dioxygène.
Quant aux systèmes avec le $[Co(NH_3)_5Cl]$, 45 µM d'O_2 soit 90 nmol d'O_2 pour l'ABP CoFe et 15 µM soit 30 nmol pour l'ABP CoCo ont été produits dans les 2 mL de solution. Les concentrations en dioxygène en phase gazeuse valent donc 45 µM/ $3{,}181.10^{-2}$, soit 1,4 mM et 15 µM/$3{,}181.10^{-2}$, soit 0,47 mM pour l'ABP CoFe et l'ABP CoCo respectivement. Ainsi dans les 1,5 mL de phase gazeuse il y aurait 2,1 µmol d'O_2, ce qui fait **2,19 µmol** en tout (2,1 µmoles + 90 nmol) pour le système ABP CoFe et 707,5 nmol d'O_2, soit **737,5 nmol** en tout (707,5 nmoles + 30 nmol) pour le système ABP CoCo, de dioxygène produits. Cela représente 0,31 µmol de dioxygène par µmol de catalyseur ABP CoFe (2,19 µmol/7,06 µmol) et 0,105 µmol de dioxygène par µmol de catalyseur ABP CoCo (8 mg).
Quatre électrons sont produits de manière concomitante pour chaque molécule de dioxygène formée. Ainsi, on peut établir que **8,5 µmol** d'électrons ont été produits dans le système (ABP CoFe/ $[Co(NH_3)_5Cl]$ / $[Ru(bpy)_3]Cl_2$). La quantité d'accepteur d'électrons irréversible $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ est de 4 mM soit **8 µmol** dans la solution de 2 mL. Cette valeur est égale à la quantité d'électrons produits lors de l'oxydation de l'eau en dioxygène par ce système, ce qui confirme que la quantité d'accepteur d'électrons est bien l'un des facteurs limitants dans le cas du système ABP CoFe/ $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$/ $[Ru(bpy)_3]Cl_2$.

Les résultats obtenus dans notre étude sont comparés à ceux rapportés par Galán-Mascarós, dans le Tableau 4.

	Production de O_2 par photo-oxydation de l'eau sous lumière bleue (µmol O_2/µmol de catalyseur)
Système ABP **CoFe** de Galàn-Mascarós	**0,15** avec $Na_2S_2O_8$
Notre système ABP **CoFe**	**0,42** avec $Na_2S_2O_8$ et **0,31** avec $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$
Système ABP **CoCo** de Galàn-Mascarós	**0,20** avec $Na_2S_2O_8$
Notre système ABP **CoCo**	**0,105** avec $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$

Tableau 4 : *Comparaison des activités photocatalytiques de notre système comportant des ABP CoFe et celui de Galàn-Mascarós à*

Pour le système ABP CoFe, nos résultats sont plus de deux fois supérieurs à ceux obtenus par Galàn-Mascarós. Ce n'est pas le cas pour le système ABP CoCo où la valeur que nous avons obtenue est deux fois plus faible que celle reportée dans les expériences de Galàn-Mascarós. Cette différence pour les ABP CoCo est probablement due à la taille de nos nanoparticules d'ABP CoCo, qui sont presque trois fois plus petites (100-160 nm dans notre cas versus 300-350 nm pour les nanoparticules de Galàn-Mascarós), et à une composition possiblement différente des ABP utilisés.

De plus, la différence d'activité entre les ABP CoFe et les ABP CoCo dans les mêmes conditions, semble indiquer que l'oxydation du catalyseur par le chromophore oxydé peut également jouer un rôle assez limitant dans la catalyse par les ABP. En effet, les ABP Coco sont peut-être plus instables que les ABP CoFe dans les conditions expérimentales utilisées. Les ABP ont des liaisons de type Co^{2+} - NC - M^{3+} avec $M^{3+} = Co^{3+}$ pour les ABP CoCo et $M^{3+} = Fe^{3+}$ pour les ABP CoFe. Le potentiel standard des ions Co^{2+} dans les ABP est très difficile à établir car il est affecté par la nature du métal M^{3+}. Cela affecte également la répartition de la densité électronique dans la liaison Co^{2+}-NC-M^{3+}, et donc l'activité catalytique des nanoparticules.
Il nous est difficile de déterminer la cause de la faible activité observée pour les ABP CoCo.

Néanmoins, ces activités restent toutes deux très modestes. En effet, la concentration en dioxygène dans une solution aqueuse saturée est d'environ 250 µM, ce qui permet d'établir que les systèmes photocatalytiques à base d'ABP CoFe sont loin d'atteindre la saturation. Plusieurs facteurs peuvent être incriminés comme bien sur la quantité d'accepteur d'électrons irréversible qui est limitante, mais aussi l'effet écran de l'accepteur d'électrons utilisé $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ qui limite la quantité d'accepteur d'électrons utilisable, et le possible effet écran des ABP CoFe sur l'absorption lumineuse.

Ces études sont tout de même une preuve de concept que les analogues de Bleu de Prusse CoFe font partis du groupe assez restreint des catalyseurs de l'oxydation de l'eau et surtout qu'ils peuvent être intégrés dans un système photocatalytique afin de réaliser cette réaction par photo-induction.

Comparaison des compositions des ABP

Dans un second temps, les profils thermogravimétriques des ABP étudiés par Galàn-Mascarós et des ABP utilisés dans notre étude ont été comparés. Les profils thermogravimétriques représentent la perte de masse d'un matériau en fonction de la température qui lui est appliquée ; ce qui permet de caractériser et de quantifier la composition d'un matériau composite.
La Figure 71 représente les profils thermogravimétriques des ABP étudiés par Galàn-Mascarós.

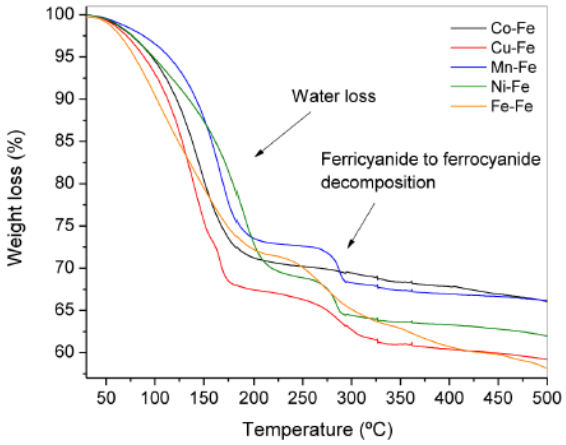


Figure 71 : *Profils thermogravimétriques des ABP étudiés par Galàn-Mascarós (tiré de [149]).*

On peut voir que ces profils thermogravimétriques sont assez inhabituels. En effet, entre 225 °C et 325 °C les ABP CoFe de Galàn-Mascarós ne semblent perdre qu'environ 5 % de leur masse. Or à ces températures ce sont les ponts cyanures qui sont dégradés, et cela devrait représenter une masse beaucoup plus importante, comme c'est le cas dans les études reportées dans la littérature.[155] C'est comme si les ABP de Galàn-Mascarós avaient déjà perdu la majorité des ponts cyanures lors de leurs synthèses.

Pour comparer, les analyses thermogravimétriques (ATG) des ABP CoCo et CoFe utilisés dans notre étude sont représentées dans la Figure 72. Ces profils montrent que dans la gamme de températures entre 225 °C et 325 °C, nos ABP CoCo et CoFe perdent 24 % de leurs masses, ce qui semble plus normal étant donné que les ponts cyanures sont très abondants dans les analogues de Bleu de Prusse.

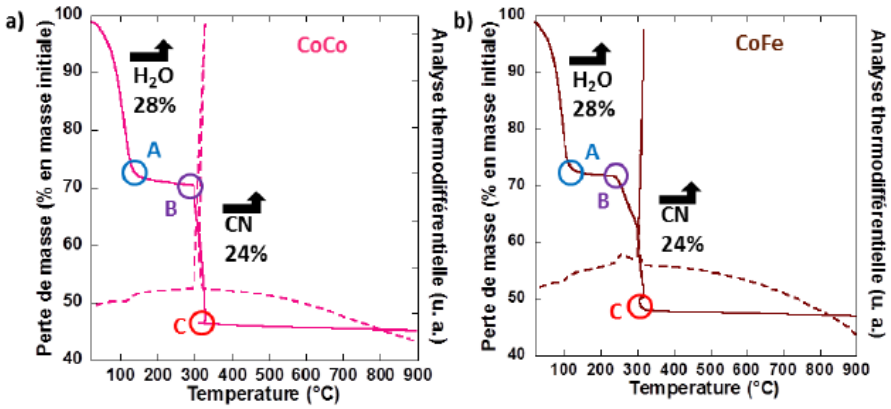


Figure 72 : *Courbes thermogravimétriques (traits pleins) effectuées sous air avec une rampe de montée en température de 5°C/min de a) ABP CoCo et b) ABP CoFe (tirées de [155]).*

A noter qu'entre 25 °C et 200 °C ce sont les molécules d'eau qui sont évaporées.

Ainsi, dès le départ, la composition des ABP synthétisés par Galàn-Mascarós ne semble pas correspondre à celle des ABP que nous avons utilisés dans notre étude. Peut-être que cette composition inhabituelle expliquerait les résultats obtenus dans l'étude de Galàn-Mascarós.

[155] V. Trannoy, E. Delahaye, G. Fornasieri, P. Beaunier, et A. Bleuzen, *C. R. Chim.*, **2014**, *17*, 512–520

4) Conclusion sur les ABP pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau

Les activités catalytiques de deux ABP différents, l'ABP CoCo et l'ABP CoFe, ont pu être comparées. Dans les conditions de photocatalyse optimisées, les analogues de Bleu de Prusse de type CoFe ont permis de former jusqu'à 2,95 µmol d'O_2 en solution alors que les ABP CoCo seulement 737,5 nmol.

Dans cette étude, l'optimisation de la réaction photocatalytique a été réalisée sans pour autant réussir à déterminer de manière formelle l'effet des différents facteurs et composés au sein de ces systèmes photocatalytiques hétérogènes.

Toutefois, les faibles réactivités observées pour les systèmes d'ABP CoCo et d'ABP CoFe rejoignent les études récemment publiées.

En revanche, la technique d'ATG semble montrer que nos nanoparticules d'ABP ne correspondent pas dans leurs compositions à ceux utilisés par Galàn-Mascarós.

Un autre objectif de cette étude a été de voir si les nanoparticules d'ABP subissaient des dégradations au cours de la photocatalyse. Malheureusement les faibles quantités de matériau mises en jeu et donc récupérées dans nos conditions d'expérience ne permettent pas de réaliser des analyses exhaustives qui nous auraient permis de conclure sur ce point.

La formation de la liaison O-O au sein de ces matériaux n'est pas connue et il serait important pour le développement de cette classe de catalyseurs de comprendre cette étape cruciale dans la réaction d'oxydation de l'eau. Deux mécanismes peuvent être envisagés, le premier impliquant une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur les unités métal-oxo au sein des sites Co^{II} des nanoparticules d'ABP ; et le second impliquant la formation homolytique de la liaison O-O entre deux motifs métal-oxo chacun au niveau d'un site Co^{II}.

Il serait également intéressant d'explorer d'autres types d'ABP mixtes pour la réaction d'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière bleue, en gardant les sites Co^{2+} et en faisant varier la nature des ions M^{3+}. Cela permettrait de moduler le potentiel des analogues de Bleu de Prusse formés, dans l'espoir de trouver une combinaison qui présente un potentiel plus adéquat, et que la force motrice de l'oxydation de l'ABP par le chromophore oxydé puisse être améliorée. Il pourrait être également envisageable d'essayer des ABP trimétalliques.

Dans la seconde partie de ce chapitre, l'activité catalytique d'oxydes métalliques formés à partir d'ABP dans une matrice de silice a été étudiée pour la réaction d'oxydation de l'eau. Le contrôle de la synthèse de ces oxydes métalliques grâce à l'utilisation des ABP comme précurseur, ainsi que l'utilisation d'un nano-réacteur de type matrice de silice, seront testés afin de montrer l'intérêt de cette nouvelle approche.

III. Les oxydes métalliques formés à partir d'analogues de Bleu de Prusse dans une matrice de SiO_2 mésoporeuse

1) Etat de l'art : utilisation des oxydes métalliques en photocatalyse

L'équipe de Harriman en 1988 a été la première à reporter l'activité des oxydes de cobalt, CoO_x pour la catalyse de l'oxydation de l'eau.[156] Vingt ans plus tard, ces oxydes ont à nouveau été étudiés par l'équipe de Sungh,[157] et en 2008, le groupe de Nocera a publié la formation par électrodéposition d'un film issu de sels de cobalt (II). L'électrode ainsi formée s'est révélée être très active vis-à-vis de la catalyse de l'oxydation de l'eau.[158] Ces oxydes de cobalt, CoO_x sont peu définis contrairement aux Co_3O_4, qui sont dit spinnels.

Quelques années plus tard, le groupe de Stracke a proposé une nouvelle synthèse de ces oxydes de cobalt à partir de polyoxométalates (POM) de tétracobalt, et a reporté leurs activités pour l'électrocatalyse de l'oxydation de l'eau (Fig. 73).[159]

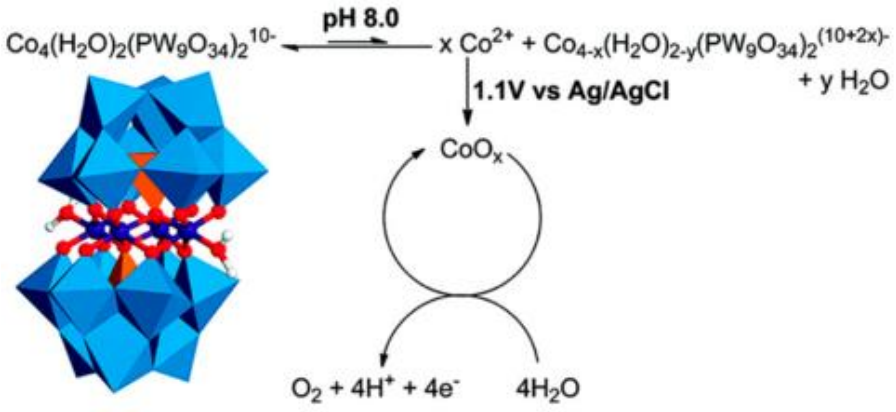


Figure 73 : *Synthèse des oxydes de cobalt à partir de POM, proposée par Stracke (tirée de [159]).*

Plus récemment, Jiao et Frei ont exploré l'utilisation de nanoparticules de l'oxyde de cobalt confinées dans une matrice de silice mésoporeuse de type SBA-15, pour la catalyse de l'oxydation de l'eau.[160] Les pores de silice ont servis de nano-réacteurs afin de contrôler la taille des nanoparticules d'oxydes formés. L'activité de ce matériaux pour la production de dioxygène à partir de molécules d'eau a été établi sous irradiation à 476 nm d'un système photocatalytique constitué du photosensibilisateur $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ et de persulfate de sodium comme accepteur d'électrons. Il s'est avéré que dans ce système, les oxydes de cobalt spinnels formés dans la silice mésoporeuse (SBA-15/Co_3O_4) ont présenté de très bonnes activités catalytiques pour l'oxydation de l'eau.[161] La production de dioxygène par le système, illustrée dans la Figure 74, a été instantanée lors du déclenchement de l'irradiation.

---

[156] A. Harriman, I. J. Pickering, et J. M. J. Thomas, *Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1988**, *84*, 2795
[157] R. N. Singh, D. Mishra, Anindita, A. S. K. Sinha, et A. Singh, *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*, 1369
[158] M. W. Kanan et D. G. Nocera, *Science*, **2008**, *321*, 1072
[159] J. J. Stracke et R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 14872
[160] H. S. Ahn, J. Yano, et T. D. Tilley, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 3080
[161] F. Jiao et H. Frei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1841 –1844

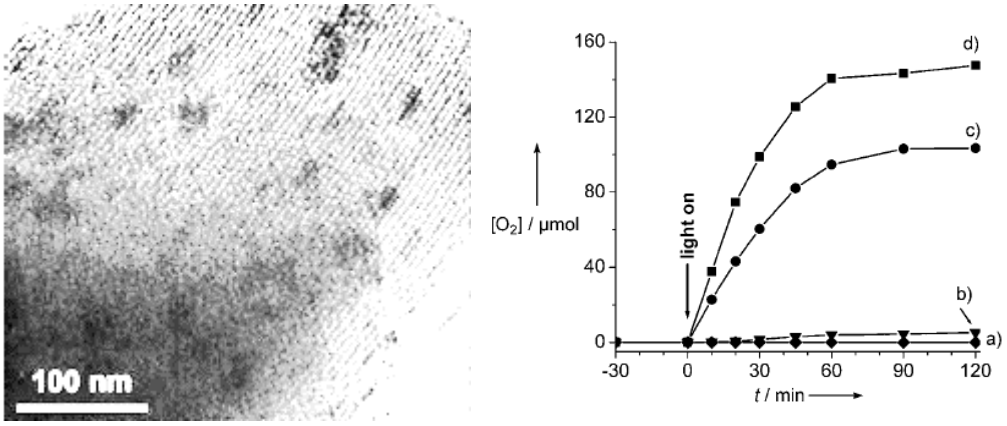


Figure 74 : *Image MET du nanocomposite SBA-15/Co_3O_4 (gauche) ; production d'O_2 en suspension aqueuse par a) SBA-15/NiO (8 %) b) Co_3O_4 micrométriques c) SBA-15/Co_3O_4 8 % d) SBA-15/Co_3O_4 4 %, à pH 5,8 et à 22 °C sous irradiation à 476 nm (240 mW) (droite) (tirées de [161]).*

L'image en microscopie électronique à transmission (MET) de cet alliage (Fig. 74 gauche), permet de voir que certains pores de silice sont noircis, témoignant de la présence de nanoparticules d'oxydes à l'intérieur.
On peut voir dans la figure de droite, représentant les productions de dioxygène sous irradiation de lumière bleue par différents systèmes, que les nanoparticules de Co_3O_4 non synthétisées dans la matrice de silice (b) ne présentent aucune activité pour la photocatalyse de cette réaction, tout comme les oxydes de nickel formés dans la silice (a). Il n'y a que les oxydes de cobalt mis en forme grâce au template de silice qui sont actifs pour la catalyse (c et d).
De plus, on peut voir que la diminution de la charge en Co_3O_4 dans la silice mésoporeuse, de 8 % (c) à 4 % (d), permet d'améliorer la production de dioxygène par le système d'environ 40 %.

Inspirés par les résultats de Frei, nous avons exploré l'activité pour la réaction d'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière bleue, d'oxydes métalliques Co_3O_4 et $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$ synthétisés à partir d'Analogues de Bleu de Prusse dans une matrice de silice mésoporeuse avec une charge de 2 % en oxydes. Les ABP ne sont pas des précurseurs traditionnels pour la formation d'oxydes métalliques, et nous allons étudier les apports d'une telle démarche. De plus, la comparaison de l'activité de deux types d'oxydes métalliques formés dans la silice mésoporeuse, va nous permettre de préciser la nature des espèces impliquées dans cette catalyse. Et pour finir, sur la base des premières observations réalisées par Frei, l'utilisation d'une charge en oxydes de 2 %, inférieure aux 4 % utilisés par Frei, va nous permettre d'explorer l'effet de la diminution de charge catalytique.

2) *Les systèmes étudiés : synthèse et caractérisation*

L'équipe du Pr. Anne Bleuzen a développé une méthode originale en deux étapes pour la synthèse de nanoparticules de l'oxyde de cobalt confinées dans une matrice de silice mésoporeuse de type SBA-15. Cette synthèse sol-gel requiert tout d'abord le traitement thermique d'un gel de silice comportant des ions Co^{2+}, afin de former la matrice de silice contenant des ions Co^{2+} dans les mésoporosités. Ces ions sont liés par liaisons covalentes aux parois de la silice. Dans un second temps, l'addition d'acide permet de casser partiellement ces liaisons covalentes entre les Co^{2+} et les SiO_2, afin de former les espèces Co^{2+} (OH) réactives. Puis l'ajout de solution aqueuse d'héxecyanométallate (III) de potassium permet de former et de faire précipiter les ABP dans les pores de silice. Pour synthétiser les ABP CoCo et CoFe, les sels $K_3[Co(CN)_6]$ et $K_3[Fe(CN)_6]$ ont été utilisé respectivement. Cette méthode permet de mettre en forme des particules d'ABP grâce à la porosité de la silice bien définie et de former les composites ABP@SiO_2.

Ces nanocomposites d'ABP@SiO_2 ont été par la suite traités thermiquement à des températures allant de 500 °C à 800 °C afin de décomposer entièrement les ponts cyanures et ainsi former les oxydes correspondants dans la matrice de silice.

Cette méthode de synthèse à partir d'analogues de Bleu de Prusse dans un nano-réacteur de silice, permet d'obtenir des oxydes métalliques mésostructurés bien mis en forme, de taille définit par la taille des pores de silice utilisés et correspondant à la composition des ABP utilisés.[147]

a) Formation des analogues de Bleu de Prusse dans de la silice mésoporeuse, les ABP@SiO_2.[150]

L'utilisation de l'hexane est particulièrement intéressante pour deux raisons, la première est que les espèces hexacyanométallates ne sont pas solubles dans l'hexane et la seconde, que la silice est hydrophile donc les solutions aqueuses d'imprégnation auront plus d'affinité que l'hexane pour la mésoporosité. Ces deux raisons vont permettre d'éviter la diffusion des précurseurs hors des canaux du monolithe et donc empêcher la formation de particules d'ABP à l'extérieur de la matrice de silice. De plus, cela va faciliter l'adsorption totale de la solution aqueuse d'hexacyanométallate dans la silice mésoporeuse par capillarité. L'acide permet de reprotoner des espèces Co^{2+} inertes vis-à-vis des espèces hexacyanométallates pour former l'espèce réactive $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Ainsi, l'imprégnation d'un monolithe contenant des ions Co^{2+} par une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$ ou $K_3[Co(CN)_6]$ suffisamment acide conduit à la formation d'ABP Cobalt/Fer (CoFe) ou d'ABP Cobalt/Cobalt CoCo, respectivement. Dans la Figure 75, on peut voir les nanocomposites ABP CoFe@SiO_2 et ABP CoCo@SiO_2 ainsi obtenus.

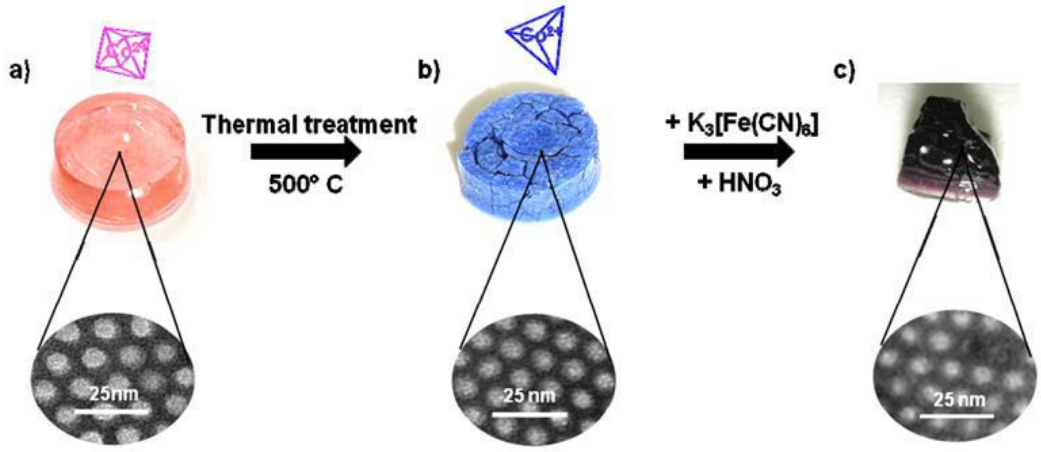


Figure 75 : *Photographies et images MET a) du monolithe de silice contenant les ions Co^{2+}, b) le monolithe de silice mésoporeux contenant des ions Co^{2+} après traitement thermique et c) le nanocomposite ABP CoFe@SiO_2 après imprégnation dans la solution acide de $K_3[Fe(CN)_6]$ (tiré de [162]).*

Cette méthode est la seule qui ait permis d'observer des particules monocristallines d'ABP CoFe bien confinées à l'intérieur de la porosité de silice mésoporeuse. La mésoporosité des monolithes de silice est utilisée comme nano-réacteur pour la formation des particules d'ABP qui prennent la forme et la taille de ce moule rigide. En effet, le diamètre des nanoparticules d'ABP formées dans la matrice de silice, épouse parfaitement celui des pores de la silice, et les distances inter-réticulaires sont en adéquation avec celles attendues pour l'ABP correspondant.

[162] G. Fornasieri, M. Aouadi, E. Delahaye, P. Beaunier, D. Durand, E. Rivière, P.-A. Albouy, F. Brisset, et A. Bleuzen, *Materials*, **2012**, *5,* 385-403

b) Formation des oxydes métalliques à partir des ABP dans la silice mésoporeuse, Co_3O_4(ABP)@SiO_2 et $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$(ABP)@SiO_2

Les nanocomposites d'ABP@SiO_2 précédemment formés ont été traité thermiquement. La décomposition des cyanures et la formation des oxydes se fait par une montée progressive en température de 5 °C par minute jusqu'à 700 °C, suivie d'un palier de 2 h à cette température.
Les oxydes métalliques formés à partir de précurseur ABP dans la silice mésoporeuse, ont été caractérisés par Microscopie Electronique à Transmission (MET), diffraction des rayons X, ainsi que par spectroscopie infra-rouge. L'image de Microscopie Electronique à Transmission du composite est présentée dans la Figure 76. On peut voir que certains pores de la silice sont occupés par des oxydes métalliques (pores noires).

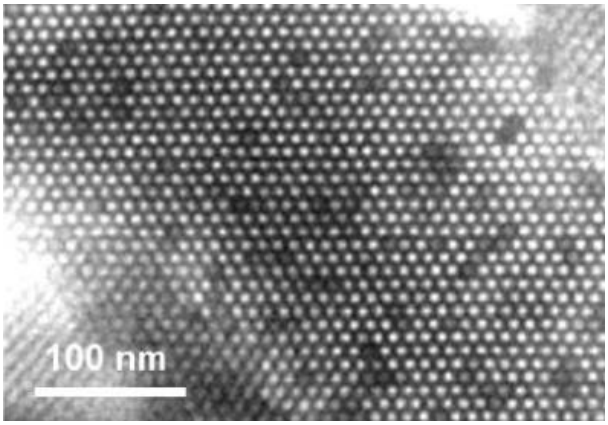


Figure 76 : *Image MET-Haute Résolution d'une coupe transversale d'oxydes métalliques formés dans la silice mésoporeuse (tirée de [150])*

Les oxydes métalliques formés dans le nano-réacteur de silice mésoporeuse ont un diamètre de 5 nm et une distribution de taille très étroite entre 3 et 6 nm, ce qui correspond bien à la taille des pores de la silice mésoporeuse SBA-15. Les pores de silice ont donc bien joué le rôle de mise en forme pour la formation des oxydes à partir des analogues de Bleu de Prusse. De plus, ils ont une composition bien définie de type spinnels, $Co_xM_yO_4$ avec x+y=3 et x/y=1,48.[150]
Cette synthèse innovante des oxydes métalliques utilisant les analogues de Bleu de Prusse comme précurseurs, et pas classiquement à base des sels de nitrate, a permis d'obtenir des nanoparticules de composition chimique définie par celle de l'ABP précurseur, de structure régulière et sphérique. Tous ces paramètres influencent beaucoup sur les propriétés photocatalytiques des nanocomposites, comme nous le verrons par la suite.

3) *Photocatalyse de l'oxydation de l'eau*

a) Conditions des expériences de photocatalyse

Les conditions de l'étude de Frei ont été adaptées au volume de l'électrode de Clark. En effet, Frei mesure la concentration en dioxygène dans la phase gazeuse au-dessus de sa suspension grâce à une sonde Foxy, alors que nous avons utilisé l'électrode de Clark afin de suivre cette concentration en solution.
Les mêmes quantités de catalyseur que Frei vont être utilisées, à la seule différence que dans notre cas les oxydes métalliques ont été formés à partir d'ABP et que la charge catalytique des nanocomposites est de 2 % en oxydes contre 4 et 8 % pour Frei.[160] Ainsi dans nos systèmes, 10 mg du composé Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (2 %) ou $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$(ABP)@SiO_2 (2 %) contiennent une proportion de 200 µg d'oxydes pour 9,8 mg de SiO_2.

Afin d'éviter la répétition des conditions d'expérience pour la production de dioxygène à partir de l'eau sous irradiation de lumière bleue à 460 nm, on nommera « la solution photocatalytique » le mélange des composés suivants : 69 mM (19,5 mg) de Na_2SO_4 servant d'électrolyte, 14 mM (6,5 mg) de $Na_2S_2O_8$ en tant qu'accepteur d'électrons et 1,5 mM (2,25 mg) de $[Ru(bpy)_3]Cl_2 .6H_2O$ comme chromophore, dans 2 mL de tampon aqueux Na_2SiF_6-$NaHCO_3$ (0,022 M - 0,028 M) de pH 5,8.

b) Oxydes de Cobalt formés dans la matrice de silice : Co_3O_4@SiO_2 (2 %)

Nous avons commencé notre étude avec les oxydes de cobalt formés dans la silice mésoporeuse.

Les pores de SiO_2 comme nano-réacteurs pour la synthèse des oxydes métalliques

Nous avons tout d'abord étudié l'effet de la synthèse contrôlée dans le nano-réacteur de silice mésoporeuse sur l'activité catalytique des oxydes métalliques.
La Figure 77 représente les productions de dioxygène par les oxydes de cobalt synthétisés dans les pores de la matrice, Co_3O_4(ABP)@SiO_2 et par l'oxyde de cobalt formé à partir d'ABP CoCo massique, non mis en forme, Co_3O_4(ABP). L'expérience de photocatalyse a également été réalisée avec les Co_3O_4(ABP) massique, en ajoutant de la silice mésoporeuse à part, dans les mêmes proportions que le composé Co_3O_4(ABP)@SiO_2.

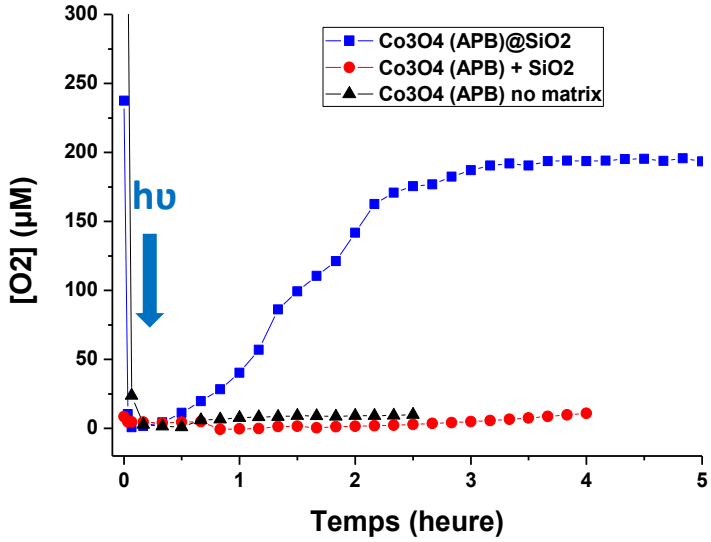


Figure 77 : *Mesures par électrode de Clark de l'O_2 produit par la solution photocatalytique contenant : 10 mg de Co_3O_4 (ABP) @SiO_2 (2%) (bleu) ou 200µg Co_3O_4(ABP) massique + 9,8mg SiO_2 (rouge) ou 200µg de Co_3O_4(ABP) massique (noir) sous irradiation à 460 nm.*

On peut voir dans cette figure que seuls les oxydes formés dans la silice ont une activité catalytique (courbe bleue), atteignant des niveaux de saturation de la solution en dioxygène en 3h d'irradiation environ. En effet, les oxydes formés à partir d'ABP hors nano-réacteur de silice (courbe noire) n'ont pas d'activité catalytique pour la réaction d'oxydation de l'eau, et que ce n'est pas la silice qui présente une activité catalytique car son ajout ne permet pas de détecter la production de dioxygène (courbe rouge).
Ces expériences démontrent qu'il est nécessaire de réaliser la synthèse de ces oxydes métalliques dans les pores de silice pour obtenir des nanoparticules de Co_3O_4 ayant des propriétés catalytiques pour la réaction d'oxydation de l'eau.

Nous pouvons donc établir que c'est la taille des nanoparticules de Co_3O_4(ABP)@SiO_2, leurs formes et/ou leur environnement dans la matrice qui sont responsables de l'activité observée pour la production de dioxygène (courbe bleue), et pas la matrice en elle-même.

Capacités photocatalytiques des quantités de réactifs divisées par deux

Afin d'étudier les capacités catalytiques du Co_3O_4(ABP)@SiO_2, les productions de dioxygène par le système photocatalytique sous irradiation de lumière bleue ont été testées en divisant les quantités de réactifs par deux, ce qui équivaut à diluer par deux l'ensemble des réactifs. Cela pourrait nous renseigner sur les cinétiques de la réaction. Les résultats sont illustrés dans la Figure 78.

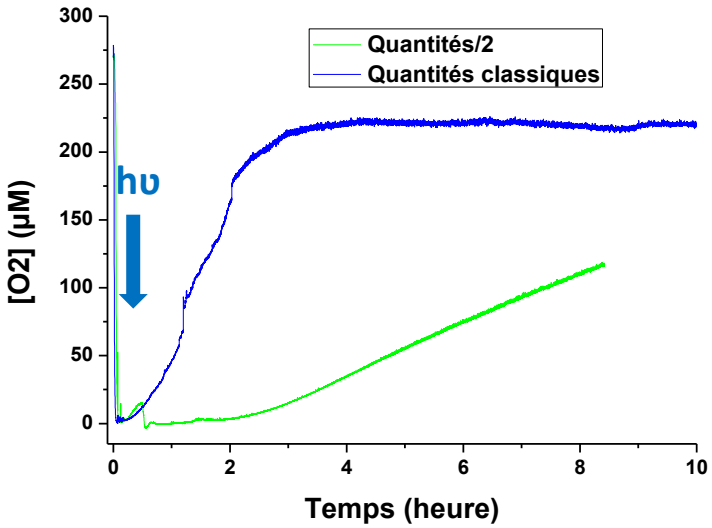


Figure 78 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par la solution photocatalytique contenant 10 mg de Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (2 %) (bleu) ou par des quantités divisées par deux pour tous les réactifs (vert), sous irradiation à 460 nm*

Malgré le fait que l'expérience avec les demi-quantités de réactifs n'ai pas été menée jusqu'au plateau (courbe verte), on voit que la vitesse de dégagement du dioxygène est bien plus faible que pour des quantités classiques du système photocatalytique (courbe bleue).
On peut également remarquer que la production de dioxygène est loin d'être arrivée à son maximum vu que la vitesse est encore dans la partie initiale et linéaire de la production, et n'a pas encore commencée à diminuer. On ne peut pas en être sûre, mais il semblerait que la courbe de production de dioxygène par les demi-quantités de réactifs, puisse atteindre un niveau similaire à celui pour les quantités normales.
Ces observations peuvent être attribuées à la dilution des réactifs, qui a pour effet de raréfier les rencontres et donc les transferts électroniques entre les composants du système.

La concentration en chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ est assez élevée pour estimer que l'absorption lumineuse par celui-ci est maximale, et que le chromophore oxydé $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ est rapidement (< 1 min) accumulé étant donné que l'oxydation du chromophore excité $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ par l'accepteur d'électrons n'est pas limitante. On peut donc établir que c'est l'interaction du chromophore oxydé $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ avec le catalyseur qui est limitante. La dilution du catalyseur et du chromophore oxydé va donc drastiquement ralentir la catalyse de l'oxydation de l'eau.

Une expérience couramment réalisée lors de l'étude de l'activité de catalyseurs pour l'oxydation de l'eau, est de réaliser cette expérience avec de l'eau isotopiquement marquée, $^{18}OH_2$ au lieu de $^{16}OH_2$. Cela sert à vérifier que le dioxygène détecté est bien issu de l'eau et non de l'atmosphère entrée via une fuite de la cellule de Clark par exemple. Ainsi la détection de $^{18}O_2$ par CG-MS en quantité supérieure à la distribution isotopique naturelle permettrait de prouver le lien entre l'eau de la solution et le dioxygène mesuré, et donc de confirmer la catalyse de l'oxydation de l'eau par le système photocatalytique.

Confirmation de l'origine du dioxygène détecté par des expériences en CG-MS

Des expériences de photocatalyse de l'oxydation de l'eau par le système composé de Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (2 %) ont été menées en utilisant un tampon aqueux à base de $^{18}OH_2$ 97 %.

Lorsque le plateau de production de dioxygène est atteint, 100 µL de la phase gazeuse ont été prélevés et injectés en CG-MS afin de mesurer l'aire du pic de m/z= 36, correspondant au composé $^{18}O_2$. Dans la Figure 79, cette aire a été comparée avec celle du pic de $^{18}O_2$ issu de l'injection de 100 µL d'air ambiant.

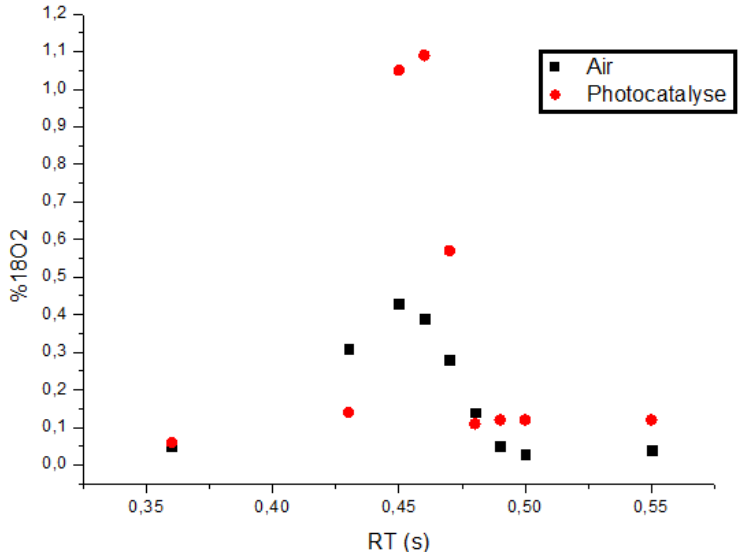


Figure 79 : *Comparaison des pourcentages de $^{18}O_2$ dans le pic d'O_2 à différents temps de rétention (TR) pour des injections provenant de l'air ambiant (noir) ou de la phase gazeuse de la cellule de Clark après photocatalyse (rouge).*

Malgré quelques problèmes d'étanchéité du système de prélèvement, d'injection et de détection CG-MS, nous pouvons constater que le pourcentage de $^{18}O_2$ dans l'aire de l'O_2 détectée est presque 3 fois plus important dans le prélèvement issu de l'expérience de photocatalyse que dans l'atmosphère.
Ces résultats attestent bien que le dioxygène mesuré par l'électrode de Clark en solution est issu de l'oxydation de l'eau, photocatalysée par le système composé de Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (2 %).

Comparaison de l'activité catalytique des Co_3O_4(ABP)@SiO_2 avec celle du système de Frei

Le système composé de Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (2 %) que nous avons étudié a permis de produire 200 µM de dioxygène dans 2 mL de solution soit 400 nmol en solution.
Selon la loi d'Henry appliquée au gaz dioxygène dans l'eau à 298,15 K (Équ. 3), on peut établir que la concentration du dioxygène dans la phase gazeuse de la cellule de Clark vaut 6,287 mM (200 µM/ 3,181 × 10^{-2}). Ainsi dans les 1,5 mL de phase gazeuse il y a **9,431 µmol** d'O_2 produites par 10 mg de Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (2 %). Ce qui donne **188,62 µmol d'O_2** produits en phase gazeuse par 200 mg de Co_3O_4(**ABP**)@SiO_2 (**2 %**) en Co_3O_4.

Quant au système de Frei, 150 µmoles de dioxygène sont produites en phase gazeuse par 200 mg de Co_3O_4(**NO_3**)@SiO_2 (**4 %**).

Le Tableau 5 reprend les productions de dioxygène par le système développé dans cette thèse et par celui de Frei.

	Production d'O_2 par 200 mg de Co_3O_4@SiO_2 (µmol O_2)	**Quantité de Co_3O_4**
Précurseurs NO_3 (Frei)	100	8 %
	150	4 %
Précurseur ABP	188	2 %

Tableau 5 : *Comparaison des activités photocatalytiques de nos Co_3O_4@SiO_2 synthétisés à partir de précurseurs analogues de Bleu de Prusse et ceux de Jiao et Frei synthétisés à partir de sels de nitrate*

Comme on peut le voir, le système Co_3O_4(ABP)@SiO_2 présente une meilleure activité avec 2 % d'oxydes dans la silice que les Co_3O_4(NO_3)@SiO_2 4 % et en utilisant des précurseurs ABP plutôt que des sels de nitrate.
Frei a déjà reporté dans sa publication le fait que l'activité catalytique du composite Co_3O_4(NO_3)@SiO_2 à 4 % était meilleure qu'à 8 % de charge en oxydes métalliques.[160] Ce phénomène est surement dû au fait que la présence des oxydes dans la matrice confère à l'alliage une couleur noire, qui est d'autant plus opaque que la quantité d'oxydes est importante. Ainsi, plus la quantité d'oxydes dans la matrice de silice augmente, plus la quantité de lumière captée par le nanocomposite est importante, et moins il reste de lumière incidente permettant d'exciter le chromophore. On appelle cela l'effet écran.
De plus, on peut également penser que l'accès du chromophore oxydé aux sites catalytiques dans les pores de silice va être plus aisé lorsqu'il y a moins d'oxydes dans les pores.
Cette différence d'activité entre 2 % et 4 % de charge d'oxydes métalliques dans la matrice, peut également s'expliquer par la nature des précurseurs utilisés pour former les oxydes. En effet, l'utilisation de précurseurs ABP permet un mélange homogène à l'échelle atomique des métaux, et donc la formation d'oxydes métalliques plus homogènes également. Alors que la synthèse classique à partir des sels de nitrate qu'utilise Frei pour former ses nanocomposites, permet de former des oxydes ayant une dispersion en taille plus variée et globalement ayant des formes inhomogènes obstruant en partie les pores.

Nature de la source des ions pour former les Co_3O_4@SiO_2 : ABP vs NO_3

Comme nous venons de le dire, la source de précurseurs joue également un rôle important dans la forme et la surface des oxydes formés, et donc dans leurs activités catalytiques. Deux sources ioniques ont été comparées pour la formation des oxydes dans la matrice de silice mésoporeuse Co_3O_4@SiO_2, les analogues de Bleu de Prusse et les sels de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$ avec une quantité d'oxydes dans la matrice de 2 % pour les deux.

La Figure 80 permet de comparer les images par microscopie électronique à transmission des deux composés formés. On peut voir que les précurseurs ABP permettent de former des oxydes de taille homogène et de forme sphérique (gauche) ; alors que les sels de nitrate ont permis de synthétiser des oxydes présentant des variations de taille et de forme qui se présentent plutôt sous forme de bâtonnets (droite).

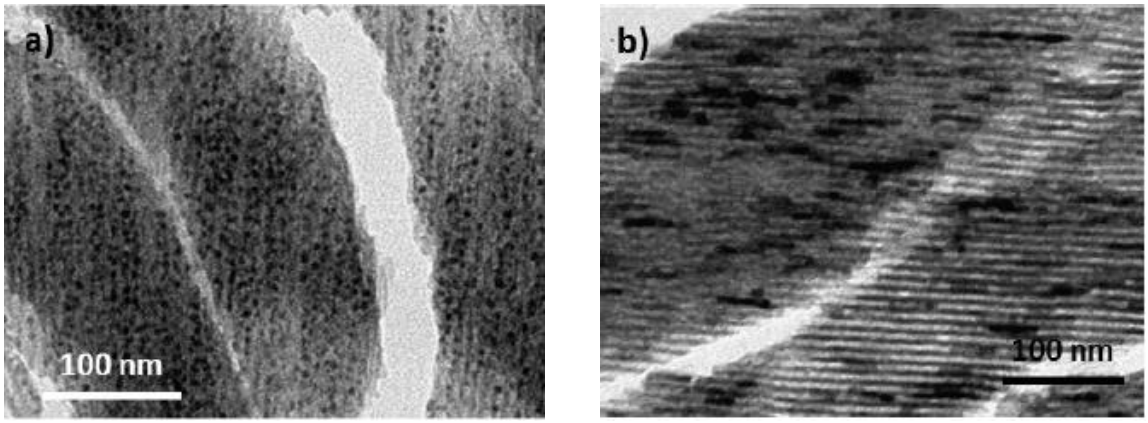


Figure 80 : *Clichés MET longitudinaux des particules de Co_3O_4@SiO_2 formées à partir a) d'ABP et b) de sels de nitrate de cobalt (tirées de [150]).*

Les activités pour l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière bleue des solutions photocatalytiques contenant ces deux composés, sont représentées dans la Figure 81.

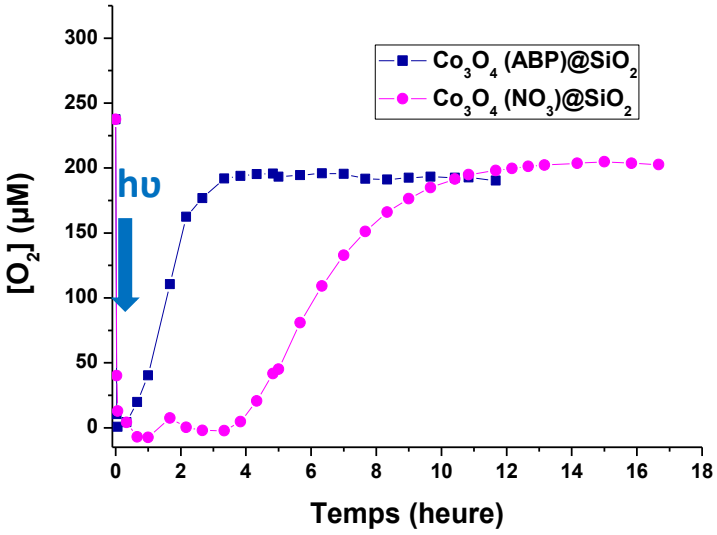


Figure 81 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par la solution photocatalytique contenant 10 mg de Co_3O_4 @SiO_2 (2 %) formés à partir d'ABP CoCo (bleu) ou de sels de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$ (violet), sous irradiation à 460 nm.*

La production de dioxygène par la matrice contenant les particules d'oxyde formées à partir de nitrate de cobalt, $Co_3O_4(NO_3)$@SiO_2 (courbe violette), démarre avec un temps de latence de 2h, ce qui n'est pas observé pour les Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (courbe bleue). De plus, on peut remarquer que la production de dioxygène augmente plus lentement dans le cas de précurseurs à base de sels de nitrate, que celle réalisée par les oxydes formés à partir des ABP.
Il semble donc préférable pour l'activité catalytique des oxydes de cobalt, de les former à partir des analogues de Bleu de Prusse plutôt que du nitrate de cobalt. Cela s'explique par le fait que les ABP permettent une meilleure répartition des ions métalliques dans les pores de silice, et donc que les oxydes qui en résultent sont des nanoparticules régulières et sphériques alors que les oxydes formés à partir des sels de nitrate sont des bâtonnets dont la forme est moins bien contrôlée.

Le temps de latence observé avec les $Co_3O_4(NO_3)$@SiO_2 peut s'expliquer par le fait que la diffusion de l'accepteur d'électrons et du chromophore dans les pores de la silice est plus difficile dans le cas de bâtonnets. En effet, les oxydes en forme de bâtonnets obstruent d'avantage les pores que les nanoparticules d'oxydes sphériques formées à partir des ABP.

Pour tester cette hypothèse, nous avons mélangé les réactifs, les $Co_3O_4(NO_3)@SiO_2$ et la solution photocatalytique, pendant 2h avant de lancer le test photocatalytique de production de dioxygène (Fig. 82). Cela devrait permettre aux réactifs de diffuser dans les pores de la silice, et donc de supprimer le temps de latence avant le dégagement de dioxygène une fois l'irradiation commencée (courbe rouge). On peut constater que dans cette expérience, la production de dioxygène commence immédiatement lors de l'initiation de l'irradiation bleue, mais le niveau de dioxygène produit n'atteint qu'environ 50 % du plateau précédemment atteint pour les $Co_3O_4(NO_3)@SiO_2$ (courbe noire).
Ainsi, le temps de latence a été supprimé par la pré-mise en contact des réactifs, mais l'activité catalytique a été divisée par deux. Nous pensons que la baisse de production de dioxygène est due à la décomposition partielle du chromophore au cours de ces 2h de mise en présence. En effet, le chromophore pourrait être dégradé au contact prolongé du persulfate ou des oxydes métalliques.

Une nouvelle expérience a donc été menée en pré-mélangeant les réactifs pendant 2h avant de lancer le test photocatalytique, à l'exception du chromophore qui a été quant à lui ajouté juste avant de commencer l'expérience. Ceci a été pensé afin d'éviter la dégradation prématurée du chromophore (courbe bleue). La Figure 82 représente les productions de dioxygène par les trois systèmes de $Co_3O_4(NO_3)@SiO_2$ (2 %) sous irradiation 460 nm selon l'ordre d'addition des réactifs.

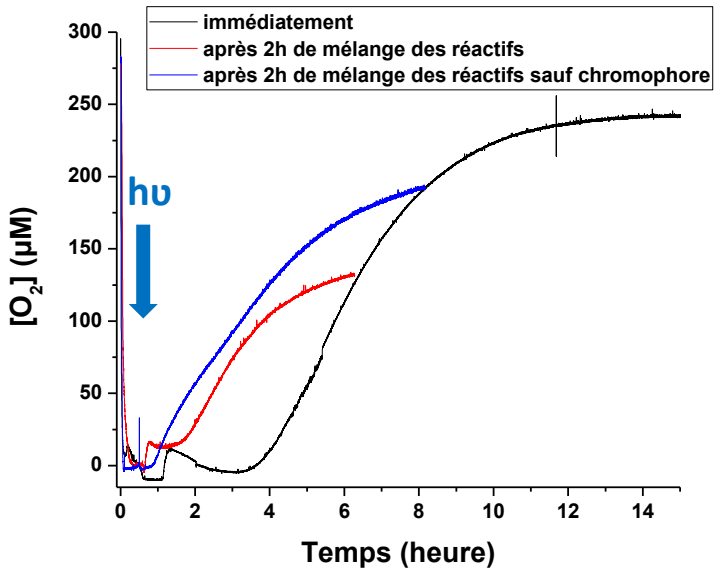


Figure 82 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par 10 mg de $Co_3O_4(NO_3)@SiO_2$ (2 %) dans la solution photocatalytique sous irradiation à 460 nm selon l'ordre d'addition des réactifs.*

On peut constater que le temps de latence est également supprimé dans cette expérience car l'évolution de dioxygène commence dès le début de l'irradiation. Quant au plateau de dioxygène atteint, il est bien meilleur que celui de la précédente expérience et atteint presque le même niveau de plateau que pour l'expérience sans mise en présence préalable des réactifs (courbe noire). Ainsi, les phénomènes qui nuisaient à l'activité dans le cas où tous les réactifs avaient été pré-mélangé (courbe rouge), semblent avoir été minimisés en ajoutant le chromophore au dernier moment.

Ainsi, malgré la résolution d'une partie des problèmes rencontrés avec les nanocomposites $Co_3O_4(NO_3)@SiO_2$, leurs activités catalytiques restent moins intéressantes que celles des $Co_3O_4(ABP)@SiO_2$, de par le temps de latence observé ou le niveau inférieur de dioxygène produit qui est atteint.

Les analogues de Bleu de Prusse permettent donc de synthétiser des nanoparticules d'oxydes de cobalt plus actives car de plus petite taille et de forme plus homogène. L'utilisation des ABP comme précurseurs de l'oxyde métallique semble permettre une synthèse mieux contrôlée en matrice de silice mésoporeuse de nanoparticules à activité catalytique pour l'oxydation de l'eau.

Nous avons par la suite testé un autre type d'oxydes métalliques formés dans la matrice mésoporeuse de silice à partir d'ABP CoFe, les $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$(ABP)@SiO_2 (2 %), afin d'étudier si les résultats obtenus étaient similaires à ceux obtenus pour les Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (2 %).

c) Oxydes de Cobalt-Fer formés dans la matrice de silice : $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$@SiO_2 (2 %)

Nature de la source des ions pour former les $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$@SiO_2 : ABP vs NO_3

Comme nous avons pu voir avec les Co_3O_4@SiO_2, le précurseur ou source ionique utilisé pour former l'oxyde joue un rôle important dans la dispersion des ions, la nature des oxydes synthétisés et donc leurs activités catalytiques.
Dans le cas d'une source d'ions métalliques composée d'un seul métal, un seul type d'oxyde peut être formé. Alors que dans le cas d'une source comportant deux types d'ions métalliques, il peut y avoir formation de nanoparticules d'oxydes ayant des compositions inhomogènes.

Pour étudier ce phénomène, deux précurseurs ont été testés pour la formation des oxydes de cobalt-fer dans la matrice de silice mésoporeuse, les ABP CoFe et les sels de nitrate. Pour synthétiser les $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4(NO_3)$@$SiO_2$, la silice mésoporeuse a été imprégnée par un mélange de $Co(NO_3)_2$ et de $Fe(NO_3)_2$, avec un rapport identique à celui de l'ABP CoFe $Co_4[Fe(CN)_6]_{2,7}$.$18H_2O$. Ces sels de nitrates ont précipité de manière inhomogène et les oxydes obtenus par traitement thermique des nanocomposites présentent des tailles et des compositions chimiques assez variables à cause de la distribution inhomogène du précurseur dans les pores de silice. Les activités des solutions photocatalytiques contenant les deux types de $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$@SiO_2 ont été testées pour l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière à 460 nm, et sont représentées et comparées avec l'activité de référence des Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (courbe bleue) dans la Figure 83.

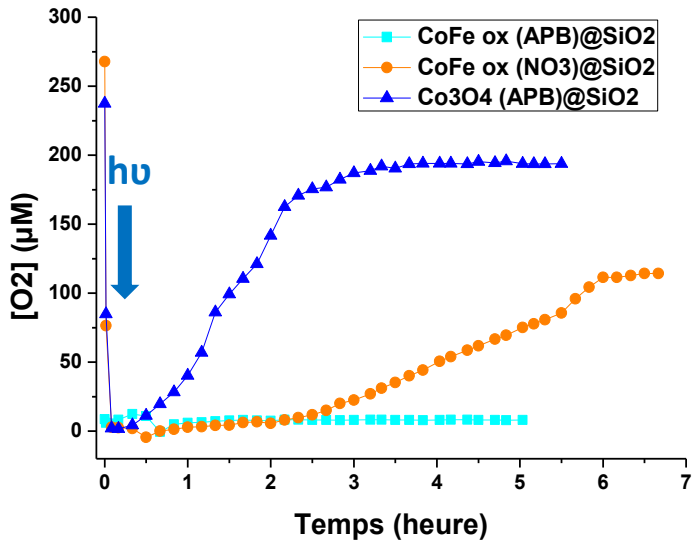


Figure 83 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit par les solutions photocatalytiques contenant 10 mg de $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$@SiO_2 (2 %) formés à partir d'ABP CoFe (cyan) ou de nitrate de fer $Fe(NO_3)_3$ (orange) comparés avec celle de Co_3O_4(ABP)@SiO_2, sous irradiation à 460 nm.*

Dans cette figure on peut voir que le système $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$(ABP)@SiO_2, formés à partir des ABP CoFe, ne présente aucune activité catalytique pour l'oxydation de l'eau car la production de dioxygène reste nulle malgré l'irradiation (courbe cyan).
En revanche, les $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4(NO_3)$@$SiO_2$ issus des sels de nitrates présentent une activité moyenne pour la catalyse de la production de dioxygène, avec une production d'environ 120 µM de dioxygène (courbe orange). Cette valeur correspond à environ 60 % de la production maximale enregistrées avec les Co_3O_4(ABP)@SiO_2 de référence (courbe bleue).
Il semble donc que les sels de nitrate, contrairement aux ABP CoFe, permettent de former des oxydes métalliques ayant une activité catalytique partielle pour l'oxydation de l'eau. Ceci peut être expliqué par le fait que les analogues de Bleu de Prusse CoFe permettent une distribution homogène des ions fer et cobalt dans la matrice de silice, et donc que les oxydes formés à partir de ce précurseur seront tous identiques et de composition $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$. Ce n'est pas le cas avec les précurseurs sels de nitrate qui ne permettent pas une telle homogénéité dans la répartition des ions métalliques, ce qui donne lieu à une ségrégation des ions cobalt et des ions fer dans les pores de la silice. Cette inhomogénéité dans la répartition des ions métalliques donne lieu à la formation d'oxydes présentant des compositions différentes, certaines se rapprochant de la composition des $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4$ et d'autres de celle des Co_3O_4.
Ainsi, nous pensons que ce sont les nanoparticules de composition Co_3O_4 synthétisées à partir du précurseur de sels de nitrates, qui donnent cette activité catalytique partielle observée pour les $Co_{1,8}Fe_{1,2}O_4(NO_3)$@$SiO_2$.

Le fait que les oxydes de cobalt-fer formés à partir d'ABP ne présentent aucune activité catalytique pour la réaction, alors que les oxydes de cobalt synthétisés à partir d'ABP sont très efficaces permet d'établir l'hypothèse que c'est la coopération entre plusieurs sites de cobalt adjacents qui permet de réaliser la catalyse de l'oxydation de l'eau en dioxygène.

d) Transformation des réactifs au cours de la photocatalyse

Au cours de la réaction, les réactifs de la solution photocatalytique, l'accepteur d'électrons et le chromophore, peuvent se dégrader ou être modifiés. De plus, il est également possible que des ions issus des catalyseurs soient relargués dans la solution si certaines nanoparticules d'oxydes se dégradent. Nous avons ainsi tenu à suivre les possibles changements dans la composition de la solution photocatalytique, en mesurant son absorption UV-visible après les différentes expériences.

Caractérisation de la solution photocatalytique par absorption UV-Vis

Après les expériences de photocatalyse, les solutions ont été filtrées afin de séparer les nanoparticules de catalyseurs du milieu aqueux. Ces milieux ont été analysés par spectroscopie UV-visible, et leurs spectres d'absorption sont représentés dans la Figure 84.

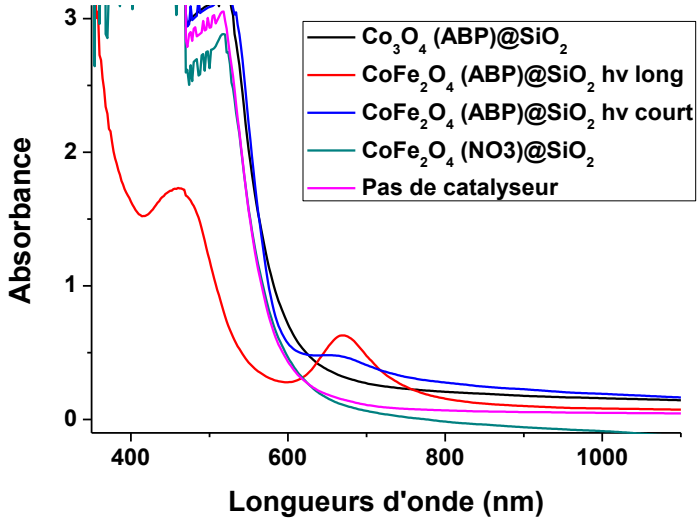


Figure 84 : *Absorptions UV-visible des solutions photocatalytiques de Co_3O_4(ABP)@SiO_2, $CoFe_2O_4$(ABP)@SiO_2 après 5h (hυ long) ou 2h (hυ court) d'irradiation à 460 nm, $CoFe_2O_4$(NO_3)@SiO_2 et sans catalyseur, après un cycle de photocatalyse.*

Pour toutes les solutions après photocatalyse, la coloration de la solution initialement orange est devenue marron avec l'irradiation. Cela atteste de la dégradation du photosensibilisateur solvaté au cours de l'irradiation lumineuse (courbe rose). Ce phénomène est très classiquement observé avec le $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ en présence de persulfate sous irradiation. En effet, le chromophore oxydé formé au cours du cycle, $[Ru(bpy)_3]^{3+}$, peut être décomposé en dimères ou polymères de ruthénium dans les systèmes photocatalytiques comportant l'accepteur d'électrons persulfate, $S_2O_8^{2-}$.[163]

Aucune des solutions issues de systèmes ayant montrés des activités pour la catalyse de l'oxydation de l'eau, les Co_3O_4(ABP)@SiO_2 (courbe noire) et les $CoFe_2O_4$(NO_3)@SiO_2 (courbe cyan), ne présentent d'autre bande d'absorption que celle du chromophore.

En revanche, les solutions photocatalytiques de $CoFe_2O_4$(ABP)@SiO_2 montrent l'apparition d'une bande à 675 nm au cours de l'irradiation. L'apparition de cette bande d'absorption est concomitante avec la coloration de la solution en vert. Cette bande est d'autant plus intense que l'irradiation a été longue (courbe orange 5h vs courbe bleue 2h). De plus, aucune production de dioxygène n'a été observée pour ces systèmes.

Nous proposons que cette bande d'absorption correspond à la formation de complexes de fer dans les conditions d'expérience, à partir d'oxydes de fer qui se seraient dégradés et auraient relargués des ions fer en solution. De plus amples études sont nécessaires pour déterminer l'origine de cette coloration.

[163] U. S. Akhtar, E. L. Tae, Y. S. Chun, I. C. Hwang, et K. B. Yoon, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 8361−8369

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que les analogues de Bleu de Prusse étaient de modestes catalyseurs de l'oxydation de l'eau dans des systèmes photocatalytiques de type Donneur-Chromophore-Accepteur. Malgré les nombreux tests d'optimisation réalisés, il ne nous a pas été possible de comprendre comment ces systèmes fonctionnaient, ni comment améliorer cette photocatalyse. La nature et l'importance des facteurs limitants l'activité des systèmes photocatalytiques hétérogènes à base d'ABP restent encore à élucider par des études plus approfondies.

Cette famille de composés présente tout de même un intérêt de par sa diversité chimique potentiellement illimitée, qui mériterait d'être testée pour la réaction de production de dioxygène à partir de molécules d'eau sous irradiation. Une étude comparative pourrait notamment permettre de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la catalyse et de trouver les clés d'optimisation du potentiel afin d'améliorer l'activité des ions Co^{2+} de ces composés pour la réaction d'oxydation de l'eau dans les conditions d'étude utilisées.
Le recours à un chromophore différent pourrait également apporter des informations très utiles quant aux interactions entre le chromophore oxydé et les nanoparticules d'ABP.

Dans un second temps, l'utilisation innovante des analogues de Bleu de Prusse comme précurseurs et d'une matrice de silice mésoporeuse comme nano-réacteur pour la synthèse pour la synthèse d'oxydes métalliques, ont permis de contrôler la formation des oxydes métalliques, aussi bien au niveau de leurs tailles, de leurs morphologies, que de leurs compositions chimiques. Nous avons montré que tous ces paramètres influençaient énormément les propriétés catalytiques des nanoparticules d'oxydes.

Le traitement thermique ainsi que le confinement spatial des ABP a permis de modifier leurs potentiels de sorte que, les oxydes de cobalt synthétisés en milieu confiné dans des pores de silice mésoporeuse à partir d'ABP présentent des activités catalytiques très intéressantes pour la réaction d'oxydation de l'eau.

Dans les deux matériaux étudiés, analogues de Bleu de Prusse et oxydes formés à partir des ABP dans une matrice de silice mésoporeuse, c'est l'interaction du chromophore oxydé $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ avec le catalyseur qui semble limitante dans la photocatalyse. Certains ajustements dans la composition des systèmes, au niveau des ABP ou de la nature du chromophore, pourraient peut-être permettre d'améliorer l'oxydation du catalyseur par le chromophore oxydé formé. Cela aurait pour effet direct d'augmenter la production de dioxygène par oxydation de l'eau.
Nous souhaiterions également tester différentes compositions d'oxydes métalliques (ABP) afin de trouver le meilleur catalyseur pour la réaction d'oxydation de l'eau. La taille des nanoparticules d'oxydes métalliques pourraient également être modulée en modifiant la taille des pores de silice utilisés.

De manière plus générale, cette méthodologie qui vise à essayer différents précurseurs, différentes conditions de synthèse, ainsi que de réaliser la synthèse dans des nano-réacteurs pourrait être appliquée à d'autre matériaux, ainsi qu'à d'autres domaines que la catalyse, comme par exemple le magnétisme. Un meilleur contrôle de la formation des matériaux par la mise en forme, ainsi qu'une meilleure compréhension de leur nature chimique permettrait peut-être de découvrir de nouveaux catalyseurs, voire d'augmenter les activités catalytiques de ceux déjà connus.

Chapitre 3 : *Caractérisation de deux accumulations de charges par transferts électroniques photo-induits dans des dyades moléculaires*

Comme développé dans l'introduction de ce mémoire, la photosynthèse implique plusieurs processus photo-induits. Par exemple, pour la réaction d'oxydation de l'eau photocatalysée, quatre cycles d'absorption lumineuse, séparation et accumulation de charges doivent avoir lieu afin d'accumuler quatre équivalents oxydants sur le site catalytique (CDO), qui catalyse ensuite l'oxydation de l'eau à quatre électrons en dioxygène. Au niveau du Photosystème II, cette accumulation de charges sur le site catalytique se fait par des transferts d'électrons photo-induits mono-électroniques successifs du donneur (les molécules d'eau dans cet exemple) vers l'accepteur d'électrons. La clé de la photosynthèse artificielle consiste donc à arriver à coupler des événements photo-induits à un électron avec des réactions multiélectroniques au niveau du site catalytique, et ce avec un bon rendement global.

Il est donc essentiel dans la démarche pour développer la photosynthèse artificielle de mettre au point des outils permettant d'accroître la compréhension des transferts électroniques photo-induits multiples et accumulatifs. Ainsi, comprendre et maitriser les transferts électroniques multiples et l'accumulation de charges permettraient d'élaborer des systèmes synthétiques plus efficaces pour la production de combustibles solaires par exemple.

Dans ce chapitre, l'accumulation de transferts électroniques photo-induits sera étudiée pour plusieurs systèmes de type D-P-A. Les problèmes spécifiques rencontrés lors de l'accumulation de charges par plusieurs étapes de séparation de charges photo-induites, ainsi que les différentes stratégies pour les dépasser seront également discutées.

I. Principe d'un transfert électronique photo-induit

La première étape d'un transfert électronique photo-induit est l'absorption de la lumière par le chromophore. Le chromophore ou photosensibilisateur (P) doit de manière efficace absorber et convertir la lumière incidente pour évoluer en son état excité (P*), grâce au transfert de l'énergie des photons lumineux à un électron de la HOMO du chromophore qui va alors passer dans la LUMO. Cet état excité est capable de transférer un électron à un accepteur d'électrons ou d'être réduit par un donneur d'électrons. Cela va permettre de créer un état de séparation de charges dans le système ; avec l'électron et la lacune électronique qui seront séparés spatialement et portés par deux entités différentes. Ce transfert électronique est régit par la différence de potentiel entre la molécule de chromophore excitée et l'accepteur ou le donneur d'électrons présent.

II. Les systèmes photocatalytiques artificielles

1) Les différents types de système photocatalytique

Parmi les systèmes capables de réaliser des processus photo-induits, les complexes moléculaires présentent un grand potentiel d'optimisation par des modifications synthétiques raisonnées, et déduites de l'expérience. Ils peuvent être classifiés en deux catégories :

- Les composés qui agissent simultanément comme chromophore et catalyseur.[164,165,166,167]
- Les systèmes où les fonctions de chromophore et de catalyseur sont portées par deux sous-unités différentes, au sein d'assemblages de type D-P-A.[21,168,169]

Les complexes métallo-porphyrines sont des exemples de la première catégorie de composés. L'avantage de cette approche tient à sa simplicité, car une même molécule va pouvoir accomplir les deux fonctions nécessaires. Mais un problème important se pose, leurs propriétés d'absorption dans le visible proviennent des transitions électroniques et sont hautement dépendantes du degré d'oxydation du centre métallique. Il est donc difficile de maintenir constantes leurs propriétés d'absorption de la lumière visible lorsque le degré d'oxydation du centre métallique varie au cours du cycle catalytique.[170,171,172,173,174] C'est une des raisons pour lesquelles cette approche a progressivement été délaissé et que les chimistes ont développé l'approche qui découple les fonctions d'absorption et de catalyse.

La seconde catégorie de systèmes, qui développe l'approche de découplage des fonctions, est le plus répandu de nos jours malgré les synthèses parfois très lourdes qui sont nécessaires. En effet, cette approche bioinspirée apparaît comme la plus prometteuse pour incorporer ces systèmes dans des cellules photoélectrochimiques. Dans ce type de système, afin d'assurer une photocatalyse efficace de la réaction, chacune des trois principales fonctions est prise en charge par une sous-unité spécifique, permettant ainsi l'étude et l'optimisation de chacune indépendamment. Ce type de système photocatalytique est appelé D-P-A pour Donneur-Photosensibilisateur-Accepteur.

---

[164] H. Inoue, S. Funyu, Y. Shimada, et S. Takagi, *Pure Appl. Chem*., **2005**, *77*, 1019
[165] S. Funyu, T. Isobe, S. Takagi, D. A. Tryk, et H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc*., **2003**, *125*, 5734
[166] T. Morimoto, J. Tanabe, K. Sakamoto, K. Koike, et O. Ishitani, *Res. Chem. Intermed*., **2013**, *39*, 437
[167] S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, et O. Ishitani, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 988
[168] C. Herrero, A. Quaranta, W. Leibl, A. W. Rutherford, et A. Aukauloo, *Energy Environ. Sci*., **2011**, 4, 2353
[169] S. Berardi, G. La Ganga, M. Natali, I. Bazzan, F. Puntoriero, A. Sartorel, F. Scandola, S. Campagna, et M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc*., **2012**, 134, 11104
[170] P. Guillo, O. Hamelin, P. Batat, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, et S. Menage, *Inorg. Chem*., **2012**, 51, 2222
[171] A. K. Vannucci, J. F. Hull, Z. Chen, R. A. BiNstead, J. J. Concepcion, et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.,* **2012**, 134, 3972
[172] W. Z. Chen, F. N. Rein, B. L. Scott, et R. C. Rocha, *Chem. Eur. J*., **2011**, 17, 5595
[173] W. Z. Chen, F. N. Rein, et R. C. Rocha, *Angew. Chem., Int. Ed*., **2009**, 48, 9672
[174] D. L. Ashford, W. J. Song, J. J. Concepcion, C. R. K. Glasson, M. K. Brennaman, M. R. Norris, Z. Fang, J. L. Templeton, et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc*., **2012**, 134, 19189

2) *Les systèmes moléculaires de type D-P-A*

Les systèmes photocatalytiques moléculaires de type D-P-A peuvent présenter différentes morphologies. En effet, les sous-unités peuvent être indépendantes, ou alors deux sous-unités peuvent être liées covalemment l'une à l'autre pour former un système bimoléculaire nommé dyade, ou finalement, les trois sous-unités peuvent composer une même molécule que l'on nomme triade, en étant covalemment liées les unes aux autres.
Dans le cas d'un système où les trois modules chimiques sont indépendants, chacune des sous-unités du système photocatalytique peut être modulées et étudiées séparément afin de minimiser les pertes d'énergie et ainsi optimiser l'efficacité de chacune des fonctions nécessaires à la photocatalyse de la réaction. De plus, grâce à la séparation des fonctions, il est possible d'ajuster les différentes concentrations relatives de chacun des composés. Toutefois, cette approche pose beaucoup de problèmes dans le contrôle de la directionnalité des transferts électroniques photo-induits, étant donné que seule la diffusion contrôlera ces interactions intermoléculaires.

Quant au cas d'un système bimoléculaire comportant une dyade, les concentrations des sous-unités à l'intérieur de la dyade ne peuvent pas être facilement modulées. Toutefois, ce type d'assemblage présente un intérêt certains étant donné que les deux sous-unités reliées réaliseront des transferts électroniques intramoléculaires, non régis par la diffusion, et donc potentiellement plus rapides que s'ils étaient intermoléculaires. Cela permet de contrôler partiellement les transferts électroniques photo-induits. De plus, la concentration du composant non inclus dans la dyade peut être ajustée afin d'optimiser les rendements de séparation de charges.

Le cas des triades moléculaires ne permet pas de moduler les quantités de chacune des sous-unités, mais il représente le cas le plus biomimétique. En effet dans cette approche, les composants moléculaires sont covalemment liés et sont maintenues à une distance bien contrôlée, comme c'est le cas pour les cofacteurs au niveau du PSII.

a) Création de dyades photocatalytiques

Dans le cas où les systèmes moléculaires multi-composants ont été intégrés sur surface dans des cellules photoélectrochimiques, le principal inconvénient est le manque de directionnalité lors des différentes étapes de transfert électronique.[21,133]

Et lorsqu'ils sont utilisés en solution, la limitation vient du besoin de collision entre les deux partenaires, celle-ci étant contrôlée par la diffusion qui peut être assez limitante cinétiquement.
C'est pourquoi en général, le module photosensibilisateur est attaché de manière covalente par l'intermédiaire d'un ligand à la sous-unité où les charges seront accumulées, le catalyseur par exemple. Ce lien covalent est appelé relai électronique s'il possède des propriétés d'oxydo-réduction et peut donc influer sur la conjugaison électronique au sein de la molécule. S'il ne possède pas de propriété d'oxydo-réduction, c'est un espacer et il permet uniquement de contrôler la distance intermoléculaire. On appelle cela une dyade, photocatalytique si le chromophore est relié à un catalyseur.

L'avantage d'assembler de manière covalente deux des sous-unités du système est que cela permet des transferts électroniques intramoléculaires entre ces deux composants. Le transfert électronique entre le chromophore et le composant qui lui est attaché, ne sera alors plus limité par la diffusion et sera ainsi plus rapide entre les deux unités de la dyade.

b) Photosensibilisateur moléculaire : le $[Ru(bpy)_3]Cl_2$

Les photosensibilisateurs moléculaires les plus étudiés pour les processus de transfert électronique sont les complexes de ruthénium (II) polypyridines de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ représentés dans la Figure 85.

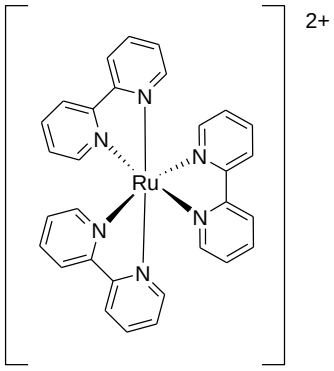


Figure 85 : *Structure du chromophore ruthénium (II) polypyridyl $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.*

Ces complexes ont été étudiés depuis le début des années 1970 où il a été découvert qu'ils pouvaient effectuer un transfert électronique de leur état excité vers un accepteur d'électrons sacrificiel.[175,176] Cela a ouvert de nouvelles perspectives de recherche et ces complexes ont été utilisés pour des applications variées. Une attention significative leur est notamment portée dans le domaine de la photocatalyse, mettant en jeu des transferts électroniques photo-induits. Malgré le prix élevé du ruthénium, ils sont devenus les chromophores les plus utilisés lors des études dans le domaine de la photosynthèse artificielle. Graetzel et son groupe ont notamment développé des complexes de ruthénium-polypyridines dans des cellules photovoltaïques, comme alternative aux autres cellules solaires.[177]

La grande majorité des études sur les transferts électroniques photo-induits dans des systèmes D-P-A, a concerné la séparation d'une seule paire électron-trou selon un mécanisme à plusieurs étapes.[178,179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190]

---

[175] J. N. Demas et A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.,* **1971**, *93*, 1800
[176] H. D. Gafney et A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.,* **1972**, *94*, 8238
[177] M. Graetzel, *Acc. Chem. Res*., **2009**, *42*, 11, 1788
[178] D. Gust et T. A. Moore, *Science*, **1989,** *244*, 4900, 35
[179] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 3, 435
[180] J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, et T. J. Meyer, *Inorg. Chem*., **2005**, *44*, 20, 6802
[181] V. Balzani et S. Campagna, *Curr. Chem.,* **2007**, *280*, 117
[182] M. FalkeNström, O. Johansson, et L. Hammarström, *Inorg. Chem. Acta*, **2007,** *360*, 741
[183] T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. BeNsasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, et A. L. Moore, *Nature*, **1984**, *307*, 630
[184] W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, et M. R. Wasielewski, *Nature*, **1998**, *396*, 60
[185] S. Fukuzumi et H. Imahori, *Eletron Transfer in Chemistry, Wiley*, **2001**, *2*, 927
[186] V. Balzani, D. Gust, T. A. Moore, et A. L. Moore, *Eletron Transfer in Chemistry, Wiley*, **2001**, *3*, 272
[187] D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev*., **2002**, ***31***, 22
[188] M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 14, 5051
[189] J. W.Verhoeven, *J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev*., **2006,** *7*, 40
[190] B. AlbiNsson, M. P. Eng, K. Pettersson, et M. U. Winters, *Phys. Chem. Chem. Phys.***, 2007,** *9*, 5847

3) Les transferts mono-électroniques dans des systèmes D-P-A avec le photosensibilisateur $[Ru(bpy)_3]\ X_2$

Il est intéressant de comprendre la photochimie de ces complexes $[Ru(bpy)_3]\ X_2$, où les ligands bipyridines sont dits non innocents. En effet, les bipyridines sont des ligands redox actifs qui permettent la délocalisation de la charge métallique sur le ligand, ce qui aura pour conséquence de stabiliser et donc de faciliter l'initiation de la séparation de charges à partir du chromophore métallique excité. Par exemple, les ligands bipyridines vont pouvoir être réduits à la place du centre métallique lors d'une désexcitation réductive du chromophore excité. Ces chromophores ont une absorption importante dans la région du bleu du spectre visible, autour des longueurs d'onde 450-460 nm ($\varepsilon_{450\ nm}$= 14500 $M^{-1}\ cm^{-1}$ pour le $[Ru(bpy)_3]^{2+}$).[191] Cette bande d'absorption des complexes $[Ru(bpy)_3]\ X_2$ correspond à un transfert de charges du métal vers le ligand, MLCT.

Sous irradiation, un électron du ruthénium se trouvant dans une orbitale t_2g centré sur le métal est excité vers une orbitale π^* centrée sur le ligand. Ainsi, lors d'une irradiation dans cette bande MLCT, le centre ruthénium est formellement photo-oxydé en ruthénium (III), et le ligand bipyridine (bpy) est réduit à un électron. L'état photogénéré initialement est l'état excité singulet de plus basse énergie, $(^1[Ru(bpy)_3]^{2+})^*$, qui a une durée de vie courte et se transforme rapidement grâce à une conversion intersystème, en l'état triplet correspondant $(^3[Ru(bpy)_3]^{2+})^*$ de plus longue durée de vie. Cette longue durée de vie de l'état triplet s'explique par le fait que sa désexcitation vers l'état fondamental singulet est interdite par la règle de spin, et se passe donc à une échelle de temps de l'ordre de la microseconde, ce qui laisse le temps à cette espèce de réaliser un transfert électronique. L'état excité persiste donc suffisamment longtemps pour pouvoir être impliqué dans une réaction de transfert électronique, entrant en compétition avec les processus de désexcitation. De par sa longue durée de vie, l'état triplet du chromophore excité peut être désexcité par le dioxygène triplet. C'est pour cela que nous travaillons en absence de dioxygène.
De plus, cet état excité a la propriété d'être à la fois plus oxydant et plus réducteur que son état fondamental $[Ru(bpy)_3]^{2+}$; ce qui permet à la molécule d'être un oxydant ou un réducteur à un électron uniquement par photo-induction. Ainsi, la stabilité chimique des complexes de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, leurs propriétés d'oxydo-réduction, la réactivité de leur état excité, la durée de vie de l'état excité ainsi que la flexibilité de leur synthèse, rendent ces complexes moléculaires très polyvalents et intéressants en tant que chromophores dans des réactions mettant en jeu des transferts électroniques photo-induits.

Un diagramme énergétique général d'un transfert mono-électronique photo-induit dans un système D-P-A est représenté dans la Figure 86.

a) Extinction/désexcitation oxydative

Une fois l'état triplé excité formé par photo-induction, $(^3[Ru(bpy)_3]^{2+})^*$, il peut être désexcité en se faisant oxyder par l'accepteur d'électrons selon les potentiels des espèces (Fig. 86 gauche). Le chromophore passe alors à l'état oxydé Ru(III), et sera ensuite régénéré en Ru(II) par oxydation du donneur d'électrons. Le donneur d'électrons peut-être un catalyseur de l'oxydation de l'eau par exemple ; et l'accumulation de plusieurs cycles de transferts électroniques photo-induits va permettre d'activer le catalyseur vis-à-vis de la réaction à catalyser.

[191] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev*., **1982**, *46*, 159

b) Extinction/ désexcitation réductrice

Dans le cas d'une extinction réductrice photo-induite, l'espèce $(^3[Ru(bpy)_3]^{2+})^*$ une fois formée peut être réduite par un donneur d'électrons sacrificiel à un électron selon les potentiels des espèces (Fig. 86 droite). Cette réaction résulte en la formation du chromophore réduit Ru(I), mais la non-innocence des ligands bipyridines permet de former formellement l'espèce $[Ru(II)(bpy^{\bullet-})(bpy)_2]^{1+}$. Cette espèce est par la suite régénérée en $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ par réduction de l'accepteur d'électrons. L'accepteur d'électrons peut-être par exemple un catalyseur de la réduction des protons en H_2 ou de la réduction du CO_2.

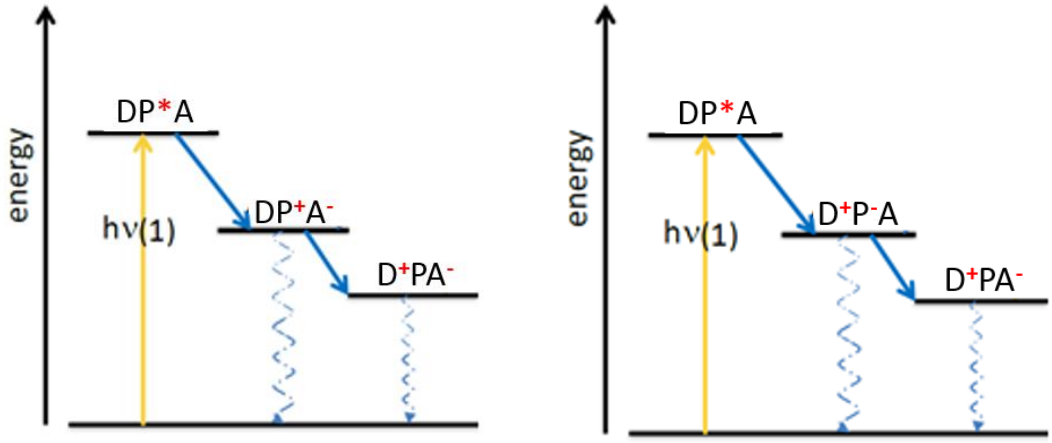


Figure 86 : *Diagrammes énergétiques associés à l'extinction oxydative (gauche) ou réductrice (droite) photo-induites dans un système D-P-A. Flèche jaune : excitations ; trait plein bleu : réactions productives ; flèche pointillée : recombinaisons des charges.*

Le rendement quantique d'un transfert électronique est le pourcentage de la population excitée ayant réalisée le transfert électronique. Une partie de la population excitée a également pris des voies de désexcitation via des processus compétitifs, comme la désexcitation radiative et non radiative du chromophore excité P* vers l'état fondamental (non représentée dans la Figure 86) ou le transfert énergétique. Un transfert d'énergie peut avoir lieu entre une molécule excitée et une molécule que l'on appelle accepteur, si la bande d'émission de la molécule excitée donneuse se superpose intégralement ou en partie avec la bande d'absorption de l'accepteur.

III. Accumulation de 2 transferts mono-électroniques successifs photo-induits

1) Principe, difficultés et solutions proposées

Jusqu'à présent ce sont les mono-séparations de charges qui ont été presque exclusivement étudiées. En effet, la faible durée de vie des états transitoires et la complexité des montages à mettre en œuvre rendent difficiles l'étude de plusieurs séparations de charges sur un même couple accepteur/donneur.
Afin d'aller plus loin dans l'élucidation des mécanismes associés à la photosynthèse, naturelle ou artificielle, et permettre de comprendre les facteurs importants et limitants lors de réactions photocatalysées, il est essentiel d'arriver à étudier l'accumulation de plusieurs transferts mono-électroniques photo-induits. Notre approche réside dans la compréhension intime des différentes étapes de transfert électronique photo-induit en phase homogène par irradiation photonique ainsi que les chemins annihilant le processus d'accumulation de charges lors de deux excitations successives.
Ces études fondamentales permettront de tirer des enseignements importants pour le design intelligent et *in fine* d'améliorer l'efficacité des systèmes photocatalytiques développés dans l'avenir.

a) Principe de l'accumulation de deux séparations de charges par transferts mono-électroniques photo-induits successifs

Afin d'étudier les réactions menant, ainsi que les processus délétères, à la formation de l'état de double séparation de charges photo-induite, $D^{2+}PA^{2-}$, il convient de tout d'abord former l'espèce de première séparation de charges par photo-induction, $D^{+}PA^{-}$. Cette espèce doit avoir une durée de vie assez longue pour pouvoir être photo-excitée à son tour, initiant ainsi la seconde séparation de charges.

Un diagramme énergétique général de deux transferts mono-électroniques photo-induits successifs et accumulatifs dans un système D-P-A est représenté dans la Figure 87.

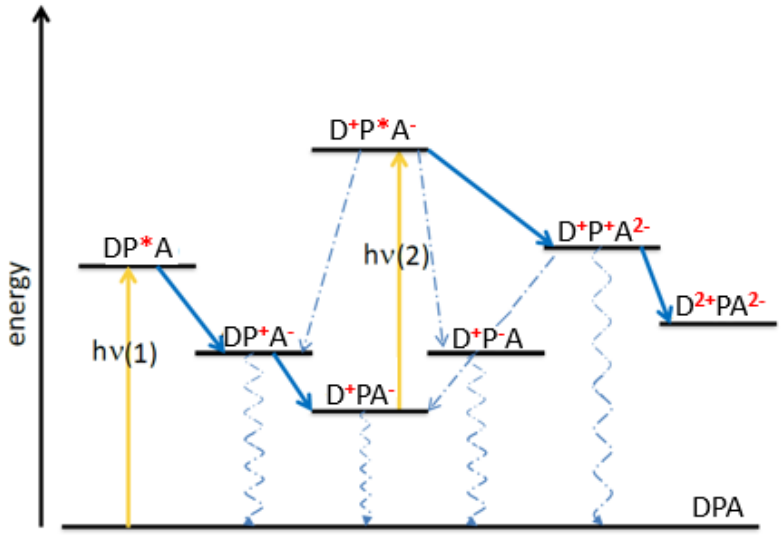


Figure 87 : *Diagramme énergétique associé à l'accumulation de deux séparations de charges photo-induites dans un système D-P-A. Flèche jaune : excitations ; trait plein bleu : réactions productives ; flèche pointillée : recombinaisons de charge.*

Lorsque l'on regarde dans le détail ce diagramme énergétique, on peut voir qu'il y a de nouveaux processus de recombinaison de charges et des réactions délétères propres à la seconde séparation de charges, qui s'ajoutent comparé à la première séparation de charges. Par exemple à partir de l'espèce $D^+P^*A^-$, on peut voir que deux voies de désexcitation du chromophore excité P* peuvent avoir lieu.
L'étude de ces processus de décroissance non constructifs pourrait permettre de mieux comprendre les limitations et les difficultés rencontrées par les systèmes photocatalytiques lors de l'accumulation de séparations de charges menant à la catalyse.

b) Processus délétères à l'accumulation de séparations de charges

Deux aspects sont cruciaux pour arriver à l'accumulation de séparations de charges, le premier étant de minimiser le taux de recombinaison de charges avant la deuxième excitation et ainsi optimiser le rendement de formation de l'espèce de première séparation de charges D^+PA^-, comme c'est le cas dans les centres photosynthétiques naturels. Le second est d'assurer un comportement de photodiode à notre système moléculaire, en préservant une directionnalité du flux de charges, durant tout le cycle de transferts électroniques photo-induit.

Processus de recombinaison de charges :

Les électrons et lacunes électroniques générés dans le système vont avoir tendance à recombiner et s'annihiler afin de retourner à l'état fondamental du système, de plus basse énergie. Dans le cas de transferts électroniques accumulatifs, des recombinaisons additionnelles apparaissent et sont d'autant plus probables que les intermédiaires sont instables et hauts en énergie. Par exemple, l'accepteur doublement réduit A^{2-} peut recombiner directement avec le donneur simplement oxydé D^+, et vice-et-versa, le D^{2+} avec le A^-.
Les aspects de couplage électronique entre les différentes sous-unités sont ainsi encore plus cruciaux dans le cas d'accumulation de charges que dans le cas d'une seule séparation de charges photo-induite. Ainsi il est important de contrôler la directionnalité des transferts électroniques afin d'arriver à un rendement suffisant de formation de l'espèce de double séparation de charges $D^{2+}PA^{2-}$, qui puisse être détectable et étudiable dans la solution constituée de plusieurs espèces en mélange.

Directionnalité du flux de charges :

Une autre complication potentielle lors de l'accumulation de transferts électroniques résulte du fort potentiel réducteur et oxydant du chromophore excité $(^3[Ru(bpy)_3]^{2+})^*$. En effet, dans l'intermédiaire $D^+P^*A^-$, le P* est entouré de donneurs oxydés D^+ et d'accepteurs réduits A^-, qui peuvent jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur du Ru(II)*, respectivement. Ainsi, après une première séparation de charges le chromophore excité dans l'espèce $D^+P^*A^-$, peut être désexcitée par D^+ ou A^-, processus qui ne conduisent pas à l'état de seconde séparation de charges $D^{2+}PA^{2-}$ (Fig. 88). En effet, le transfert électronique du P* vers le donneur oxydé D^+ conduit à reformer l'espèce DP^+A^-. Cette voie de désexcitation est appelée « Back Electron Transfer » ou transfert électronique retour. Quant à la désexcitation par transfert électronique de l'unité A^- vers le P*, il conduit à la formation de l'espèce D^+P^-A qui ne mène pas à l'espèce de double séparation de charges mais à

l'espèce D^+P^-A. Cette réaction est appelée « Reverse Electron Transfer » ou transfert électronique inverse.

Après une première séparation de charges, les processus de désexcitation du chromophore (flèches en pointillés) vont être thermodynamiquement plus favorables que le transfert électronique menant à la seconde accumulation de charges (flèches pleines).

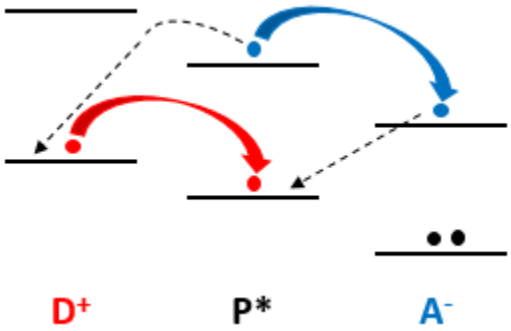


Figure 88 : *Transferts électroniques possibles après excitation du chromophore P* dans l'état de première séparation de charges D^+PA^-. Flèches pleines : accumulation de charge ; flèches en pointillé : désexcitation du P* par A^- ou D^+*

En plus de ces phénomènes de transferts électroniques non-productifs, des transferts énergétiques peuvent avoir lieu, en fonction des propriétés spécifiques du chromophore et du chromophore excité, du donneur et du donneur simplement oxydé, ou de l'accepteur et de l'accepteur simplement réduit. Le transfert d'énergie d'une molécule excitée (le chromophore excité) vers une autre molécule, résulte en une perte d'énergie qui ne va donc pas permettre l'accumulation de séparations de charges. Ce phénomène peut être extrêmement délétère pour un système photocatalytique et doit être prise en compte.

Efficacité du 2nd transfert électronique :

Un autre paramètre change également entre la simple séparation de charges et l'accumulation de deux séparations de charges ; c'est l'efficacité du second transfert électronique qui peut être inférieure à celle du premier pour plusieurs raisons qui sont listées ci-dessous.
Tout d'abord, l'accumulation d'électrons et de lacunes électroniques à des sites spécifiques va poser un problème de répulsion électrostatique, que l'on appelle répulsion Coulombique. En effet la charge négative déjà présente sur l'accepteur d'électrons réduit A^- va repousser l'arrivée d'un nouvel électron sur la molécule. La même situation aura lieu avec les lacunes électroniques au niveau du donneur oxydé D^+. Cette répulsion Coulombique explique en partie pourquoi la seconde réduction, ou la seconde oxydation d'une espèce est en générale plus difficile que la première.[192] En effet, la répulsion Coulombique est plus importante au fur-et-à-mesure que l'espèce est chargée. Cela se reflète dans les potentiels standards des espèces qui deviennent moins favorables à l'accumulation d'une charge supplémentaire. Ainsi, les potentiels standards des couples D^+/D^{2+} et A^-/A^{2-} sont différents de ceux des couples du donneur D/D^+ et de l'accepteur A/A^- et cela peut rendre le transfert électronique moins favorable étant donné que le potentiel standard du chromophore excité P*, lui ne change pas.
Dans le cas particulier où la seconde séparation de charges conduit à une réorganisation stabilisante de la molécule, l'espèce de double séparation de charges sera plus stable et donc plus accessible thermodynamiquement que l'espèce de première séparation de charges.

[192] D. H. Evans, *Chem. Rev.,* **2008**, *108*, 2113

Les transferts électroniques peuvent également être couplés à des transferts de protons (PCET), ce qui aura pour effet de stabiliser les espèces et donc de faciliter l'accès à ces molécules. De plus, la répulsion coulombique peut également changer l'énergie de réorganisation du système ainsi que le couplage électronique entre les sous-unités de la molécule.

Ainsi, il est indispensable de bien réfléchir au design des systèmes photocatalytiques développés si l'on veut accéder aux espèces de double séparation de charges accumulative.

c) Stratégies pour favoriser l'accumulation de séparations de charge photo-induites

Les problèmes dont nous avons parlé plus haut se présentent à partir de l'accumulation de deux séparations de charges. Les solutions à ces processus délétères, se trouvent principalement dans le design des systèmes moléculaires développés pour ces études de l'accumulation de multiples séparations de charges photo-induites.
Dans cette partie, un ensemble de stratégies est proposé afin de limiter les processus non-productifs, et ainsi de promouvoir l'accumulation de séparations de charges avec de hauts rendements.

Choix des donneur et accepteur multiélectroniques :

La première étape du design d'un système moléculaire afin d'étudier l'accumulation de deux transferts électroniques successifs photo-induits, est le choix des unités donneuse et acceptrice d'électrons. En effet, le potentiel réducteur ou oxydant du chromophore excité P* fixe le niveau auquel l'accepteur et l'accepteur réduit, ou le donneur et le donneur oxydé, doivent être capable d'accepter ou de donner un électron, respectivement. Il est essentiel que le photosensibilisateur excité puisse réaliser le transfert électronique initiateur avec l'espèce à l'état fondamentale lors de la première excitation photonique, puis avec l'espèce ayant accumulée une charge lors de la seconde irradiation photonique.

De plus, et c'est une des caractéristiques les plus importantes pour les études, les espèces à l'état fondamental, réduite ou oxydée à un électron et à deux électrons doivent avoir des caractéristiques spectroscopiques différentes les unes des autres afin de pouvoir les distinguer et ainsi permettre l'étude de leurs évolutions temporelles (formation et disparition). Nous verrons par la suite que l'absorption transitoire a été choisie comme technique spectroscopique pour sonder les espèces formées en solution lors de deux irradiations lumineuses successives. Il est donc important que les espèces étudiées aient des signatures spectrales uniques permettant de les identifier, de les distinguer les unes des autres et donc de les suivre.

Transferts électroniques couplés

Dans le cas où le transfert électronique est couplé à un réarrangement structural ou à une neutralisation de charge, par exemple un transfert de proton, l'énergie de répulsion Coulombique peut être en partie compensée et la barrière énergétique diminuée. Cela permet de faciliter l'accumulation des charges sur une même unité. Ces changements pourraient également prévenir le transfert électronique retour (Back Electron Transfer ou BET) à partir de l'état de séparation de

charges, ce qui le stabiliserait. Cette stratégie est observée dans le Photosystème II, où des changements structuraux au niveau du CDO (Centre de Dégagement d'Oxygène) permettent l'accumulation des quatre lacunes électroniques nécessaires à l'activation du cluster catalytique réalisant l'oxydation de l'eau.[193]

Rapidité du transfert électronique initial

Afin de minimiser le transfert électronique inverse (Reverse Electron Transfer ou RET), qui peut avoir lieu lors de la désexcitation du photosensibilisateur excité P*, la rapidité du transfert électronique initial, qui conduit à la séparation de charges, représente une bonne solution. Ainsi, si le chromophore excité est rapidement désexcité par un transfert électronique productif, les processus non-productifs de désexcitation du P* (BET et RET) en seraient minimisés.
La directionnalité du flux électronique peut être optimisée par des modifications cinétiques. En effet, les distances et les concentrations relatives des cofacteurs peuvent avoir une grande importance.

Découplage électronique de l'accepteur et du donneur d'électrons

Les mécanismes de recombinaison entre les différents états d'oxydo-réduction de l'accepteur et du donneur d'électrons nuisent à l'accumulation des charges. Le découplage électronique de l'accepteur et du donneur d'électrons est donc indispensable pour éviter que ces processus non-productifs ne soient trop importants. Pour cela, la modulation de la distance entre le donneur et l'accepteur s'avère efficace. La solution que nous avons choisie dans cette thèse est le système bimoléculaire. Ainsi, le donneur ou l'accepteur réversible selon les systèmes étudiés, sera laissé en solution et ne sera pas lié à la dyade du chromophore. Cela nous permettra d'optimiser cette concentration afin de maximiser le premier transfert électronique initiant la séparation de charges, face à la recombinaison de l'espèce de séparation de charges avec l'espèce chargée en solution (donneur oxydé ou accepteur réduit).

Séparation de charges multi-étapes

Lors des réactions photosynthétiques naturelles, la recombinaison de charges est évitée par une cascade de transferts électroniques entre différents cofacteurs, conduisant à la formation très rapide des paires d'ions spatialement séparés. Donc, comme dans la photosynthèse naturelle, les états de simple et double séparation de charges devraient pouvoir être atteints par des cascades de plusieurs étapes successives permettant d'éloigner petit à petit les charges, et ainsi de diminuer la probabilité de recombinaison de charges.

[193] J. Messinger et G. Renger, *Primary Processes of Photosynthesis, Part 2: Principles and Apparatus, The Royal Society of Chemistry: Cambridge*, **2008**, *2*, 291

2) État de l'art sur l'accumulation de transferts électroniques photo-induits

L'exemple le plus instructif d'accumulation de séparations de charges par transferts électroniques photo-induits est probablement celui de la photosynthèse naturelle. Dans le Photosystème II, chaque excitation photonique du chromophore P680 engendre une cascade de cinq transferts électroniques ordonnés débouchant avec un haut rendement (>90 %) sur l'état de simple séparation de charges, le $(CaMn_4)^+ /Q_B^-$.[194] Celui-ci est stable pendant quelques centaines de millisecondes à température ambiante,[195] ce qui a permis d'étudier plusieurs cycles d'accumulation de charges dans ces protéines par des techniques d'absorption transitoire pompe-probe ou pompe-sonde en français.[196,197,198,199]

Contrairement au Photosystème II, les systèmes photosynthétiques artificiels sont plutôt minimalistes et sont pour la plupart constitués d'un photosensibilisateur, d'une espèce donneuse ou acceptrice d'électrons, et d'un catalyseur, selon le modèle D-P-A décrit précédemment. Dans ces systèmes artificiels, l'accumulation de séparations de charges n'est pas aussi efficace et il est beaucoup plus difficile d'arriver à détecter les espèces intermédiaires résultant de l'accumulation de transferts électroniques multiples.
A ce jour, seuls quelques articles décrivent une accumulation de charges par photo-induction réussie dans des systèmes artificiels.[200] Souvent, plusieurs chromophores sont utilisés par système. Ainsi, chaque chromophore initie un transfert électronique après avoir été excité, et ce n'est pas un même chromophore qui est excité séquentiellement plusieurs fois comme dans la Nature. De plus, la plupart de ces études réalisent l'accumulation sous irradiation continue et en utilisant des donneurs et accepteurs d'électrons irréversibles. Seuls quelques exemples de systèmes réversibles ont été reportés et je les détaillerai dans un second temps.

Les systèmes irréversibles qui ont été étudiés sont très nombreux et quelques exemples significatifs ont été sélectionnés dans ce chapitre.
Tout d'abord, le groupe de Brewer a reporté la formation de l'espèce de deux séparations de charges accumulatives dans des systèmes composés de Ru-Ir-Ru ou de Ru-Rh-Ru.[201,202] Dans ces systèmes, les deux unités photosensibilisatrices à base de ruthénium ont permis de doublement réduire le Rh(III) en Rh(I) ou les deux ligands dpb de l'Ir (dpb = 2,3-bis(2-pyridyl)benzoquinoxaline), sous irradiation continue et en présence de donneurs d'électrons sacrificiels. Par la suite, ces systèmes ont été étudiés pour la production de dihydrogène par photocatalyse de la réduction des protons.[203]

Les équipes de Hammarstrom et Styring ont quant à elles, démontré l'accumulation de lacunes électroniques sur un des sites manganèse d'une dyade de Ru-Mn_2 par excitation de l'unité

---

[194] G. Renger, In *Primary Processes of Photosynthesis, Part 2: Principles and Apparatus*; Renger, G., Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**, Vol. 2, 237
[195] J. P. Dekker, H. J. Van Gorkom, M. Brok, et L. Ouwehand, *Biochim. et Biophys. Acta,* **1984**, *764*, 301
[196] H. J. Eckert et G. Renger, *Photochem. Photobiol.* **1980**, *31*, 501
[197] J. P. Dekker, H. J. Van Gorkom, J. WeNsink, et L. Ouwehand, *Biochem. Biophys. Acta* **1984**, *767*, 1
[198] J. Lavergne, *Biochem. Biophys. Acta,* **1987**, *894*, 1, 91
[199] P. J. Van Leeuwen, C. Heimann, et H. J. Van Gorkom, *Photosynth. Res.,* **1993**, *38*, 323
[200] L. Hammarström, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 3, 840–850
[201] S. M. Molnar, G. Nallas, J. S. Bridgewater, et K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc*., **1994**, *116*, 5206
[202] M.Elvington et K. J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, *14*, 5242
[203] M. Elvington, J. Brown, S. M. Arachchige, et K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc*., **2007**, *129*, 10644

photosensibilisatrice ruthénium en présence d'un accepteur sacrificiel d'électrons.[204, 205]

A partir de 2002, l'équipe de MacDonnell a publié des travaux sur des complexes dinucléaires de ruthénium où le ligand pontant de type quinone a pu être réduit successivement à quatre électrons, sous irradiation lumineuse et en présence de triéthylamine comme donneur d'électrons sacrificiel.[206, 207, 208] Les deux centres ruthénium ont servis de photosensibilisateurs. L'accumulation de charges réversible a été étudiée en milieu aqueux également, et des transferts électroniques couplés à des protonations de la quinone ont été observés.
Un autre exemple d'entité moléculaire associant plusieurs chomophores sur un accepteur d'électrons a été présenté par Harriman.[209] Ce système est composé de clusters multi-porphyriniques covalemment attachés à un catalyseur hétérogène de type polyoxométallate (POM) afin de former un modèle bio-Inspiré de la photosynthèse naturelle. L'accumulation de charges a lieu sur le POM par photo-induction de transferts électroniques multiples au niveau des porphyrines en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons.

Dans la littérature on trouve également des exemples d'études de transferts électroniques accumulatifs qui n'ont pas marchés, mais qui ont permis d'identifier et de comprendre les processus de décroissance ayant empêchés l'accumulation de la double séparation de charges. Par exemple, l'équipe de Borgström a reporté un rendement nul de séparation de charges pour l'étape de second transfert électronique dans une triade de Ru(II)-Ru(II)-PI (PI= pyromellitimide) lors de deux excitations photoniques successives.[210]

En 2015, l'équipe du LCI a rapporté l'étude de deux transferts électroniques photo-induits successifs dans un système Ru–Fe en présence d'un accepteur d'électrons irréversible.[211] Ce système comporte un chromophore de type $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ lié de manière covalente à une unité Fe(II) (OH_2). L'espèce de premier état de séparation de charges, Ru^{II}-Fe^{III} (OH), a pu être identifiée par photolyse nanoseconde et RPE bande-X. Quant à l'espèce de double oxydation, Ru^{II}-Fe^{IV} (O), elle a été caractérisée par spectroscopie de masse ESI (électrospray ionique) et spectroscopie UV-visible. Grâce au marquage isotopique au ^{18}O, le transfert d'atome d'oxygène de l'espèce fer-oxo formée à une triphényl phosphine a été mis en évidence.

Récemment, mon groupe a également publié l'utilisation de la spectroscopie d'absorption rayons X résolue en temps, afin de suivre la séparation de deux charges par photo-induction dans un système comportant un chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et un dimère de Fe(III)/Fe(III). La double réduction du dimère de fer en Fe(II)/Fe(II) a été montrée en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel, la triéthylamine.[212]

---

[204] L. Sun, M. K. Raymond, A. Magnuson, D. LeGourriérec, M. Tamm, M. Abrahamsson, P. Huang Kenéz, J. MårteNson, G. Stenhagen, L. Hammarström, S. Styring, et B. Åkermark, *J. Inorg. Biochem.,* **2000**, *78*, 15
[205] P. Huang, A. Magnuson, R. Lomoth, M. Abrahamsson, M. Tamm, L. Sun, B. van Rotterdam, J. Park, L. Hammarström, B. Åkermark, et S. Styring, *J. Inorg. Biochem.,* **2002**, *91*, 159
[206] R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, S. Serroni, S. Campagna, et K. Rajeshwar, *Angew. Chem.,* **2002**, *114*, 3317
[207] R. Konduri, N. R. de Taconi, K. Rajeshwar, et F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.,* **2004**, *126*, 11621
[208] N. R. de Taconi, R. O. Lezna, R. Konduri, F. Ongeri, K. Rajeshwar, et F. M. MacDonnell, *Chem. Eur. J.,* **2005**, *11*, 4327
[209] K. J. Elliott, A. Harriman, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, C. R. Mayer, et F. Odobel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8767
[210] M. Borgström, S. Ott, R. Lomoth, J. Bergquist, L. Hammarström, et O. Johansson, *Inorg. Chem.,* **2006**, *45*, 4820
[211] C. Herrero, A. Quaranta, M. Sircoglou, K. Senechal-David, A. Baron, I. Mustieles Marin, C. Buron, J.-P. Baltaze, W. Leibl, A. Aukauloo, et F. Banse, *Chem. Sci*., **2015**, *6*, 2323
[212] D. MooNshiram, A. Picón, A. Vazquez-Mayagoitia, X. Zhang, M.-F. Tu, P. Garrido-Barros, J.-P. Mahy, F. Avenier, et A. Aukauloo, *Chem. Commun*., **2017**, *53*, 2725

Cette année, l'équipe de Wenger a développé une triade qui est représentée dans la Figure 89.[213] Les auteurs ont réussi à accumuler deux charges négatives sur une unité NDI (naphtalène diimide) dans une triade comportant deux chromophores $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, sous irradiation continue de lumière et en présence d'un donneur d'électrons irréversible en solution.

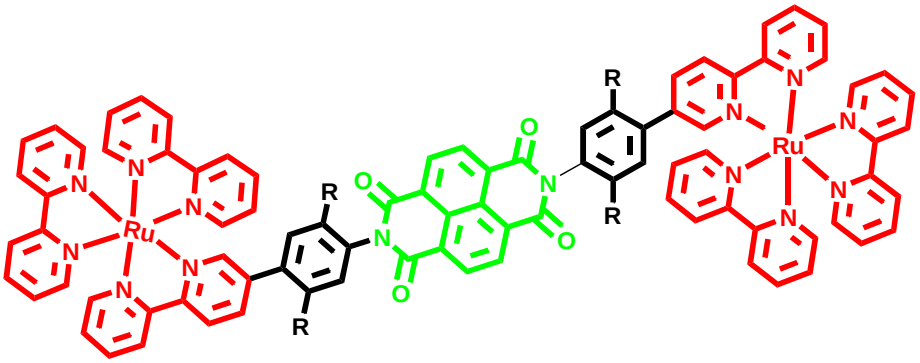


Figure 89 : *Schéma de la triade $[Ru(bpy)_3]^{2+}$–NDI–$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (tiré de [213]).*

Malheureusement, lorsqu'ils ont tenté d'étudier ce système par absorption transitoire, en remplaçant l'irradiation continue par une excitation photonique laser nanoseconde et le donneur d'électrons irréversible par une espèce réversible, ils n'ont pas été capables de détecter la formation de l'espèce doublement réduite NDI^{2-}.

Les quelques exemples d'études menées sur l'accumulation de deux séparations de charges par transferts électroniques photo-induits dans des systèmes réversibles, vont maintenant être décris.

Le premier exemple pertinent a été présenté par l'équipe de Wasielewski en 1992.[214] Ce système représenté dans la Figure 90, est composé de deux chromophores porphyrines (H_2P) liés de manière covalente à la même unité acceptrice d'électrons, le PBDCI. Il a été montré qu'à des intensités de laser très importantes, l'excitation simultanée des deux chromophores permettait de former l'espèce doublement réduite de l'accepteur d'électrons, le $PBDCI^{2-}$ absorbant à 546 nm, ainsi que les espèces simplement oxydées des deux porphyrines H_2P^+. Le suivi de cet état de séparation de charges a été possible par absorption transitoire ; et cette technique a permis de montrer que l'espèce de double séparation de charges recombinait en 5 ns environ. Ce système a été présenté comme étant un interrupteur moléculaire photo-inductible.

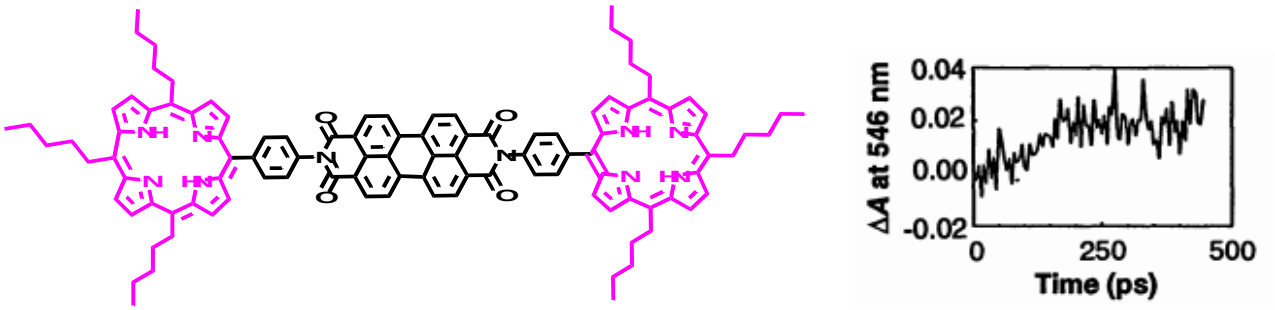


Figure 90 : *Structure du système porphyrine-PDI-porphyrine développé (gauche) ; cinétique d'absorption transitoire à 546 nm correspondant à la formation du PDI^{2-} (droite) (tirés de [214])*

[213] M. Skaisgirski, X. Guo, et O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2432

[214] M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, et M. R. Wasielewski, *Science,* **1992**, *257*, 63

Quelques années plus tard, Zang a étudié les transferts électroniques multiples photo-induits à l'échelle nanométrique par une seule excitation, dans des complexes D_n-A. Ces systèmes comportent plusieurs donneurs d'électrons, les phthalocyanines, liés à la surface d'un seul accepteur d'électrons de taille nanométrique, un nanotube de carbone.[215,216] L'absorption lumineuse au niveau des multiples amino-phthalocyanines D_n, permet d'induire n transferts électroniques simultanés vers le nanotube de carbone et ainsi de créer en une étape un état de séparation de charges multiple de type $(D^{\bullet+})_n$–$A^{n\bullet-}$ de longue durée de vie. Grâce à l'étude d'un modèle assez différent des systèmes classiques comportant un donneur et un accepteur, les chercheurs ont pu révéler l'existence de différents types de transferts électroniques photo-induits.

Le groupe le plus prolifique depuis deux ans dans le domaine de l'accumulation de séparations de charges est celui de Wenger. Ils ont étudié différentes pentades, DP_2A_2 ou D_2P_2A, pour l'accumulation de deux séparations de charges photo-induites.
Le premier système est illustré dans la Figure 91 et est composé de deux accepteurs d'électrons de type anthraquinone, chacun relié à un chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$; et ces deux chromophores sont liés au donneur de deux électrons, une triamine.[217] Le but de ces expériences a été d'accumuler deux lacunes électroniques au niveau du donneur par deux transferts électroniques photo-induits au niveau des deux unités photosensibilisatrices, vers les deux accepteurs d'électrons.

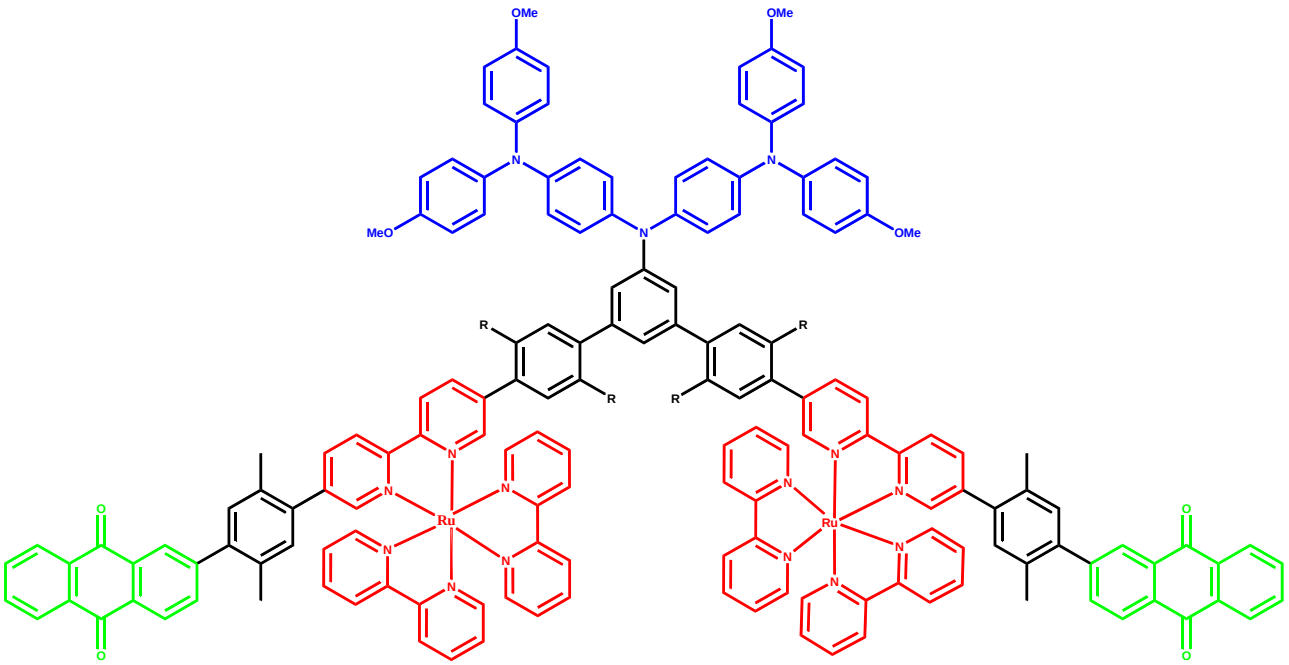


Figure 91 : *Schéma de la pentade Anthraquinone–$[Ru(bpy)_3]^{2+}$–Oligotriarylamine–$[Ru(bpy)_3]^{2+}$–Anthraquinone (tiré de [217]).*

Malheureusement, le signal attribuable à la formation de l'espèce doublement oxydée du donneur D^{2+} s'est révélé être trop faible pour être sure qu'il corresponde bien à cette espèce, et il a été impossible de suivre son évolution temporelle et d'établir les cinétiques de formation et de disparition de cette espèce.

[215] X.-F. Zhang, X. Cui, Q. Liu, et F. Zhang, *Chem. Phys. Chem*., **2008**, *9*, 1514
[216] X.-F. Zhang, X. Cui, Q. Liu, et F. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2009**, *11*, 3566
[217] A. G. Bonn, O. Yushchenko, E. Vauthey, et O. S. Wenger, *Inorg. Chem*., **2016**, *55*, 2894

Un autre système basé sur le modèle de la pentade et comportant les même sous-unités a également été développé par l'équipe de Wenger, et est représenté dans la Figure 92.[218,219] Les deux amines donneuses d'électrons sont reliées chacune à un des deux chromophores $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, eux même liés de manière covalente à un accepteur d'électrons, une anthraquinone. Cet arrangement linéaire vise à faire converger les deux transferts électroniques photo-induits de chaque amine vers le centre où se trouve l'accepteur d'électrons. Des analyses ont été menées par spectroscopies infra-rouge et UV-visible et ont permis de détecter un état de séparation de charges de longue durée de vie de type TAA^{+}-Ru-AQ^{2-}-Ru-TAA^{+} où deux électrons ont été accumulés sur l'anthraquinone AQ. L'ajout d'un acide dans le milieu a permis de protoner l'espèce AQ^{2-} en AQH_2.

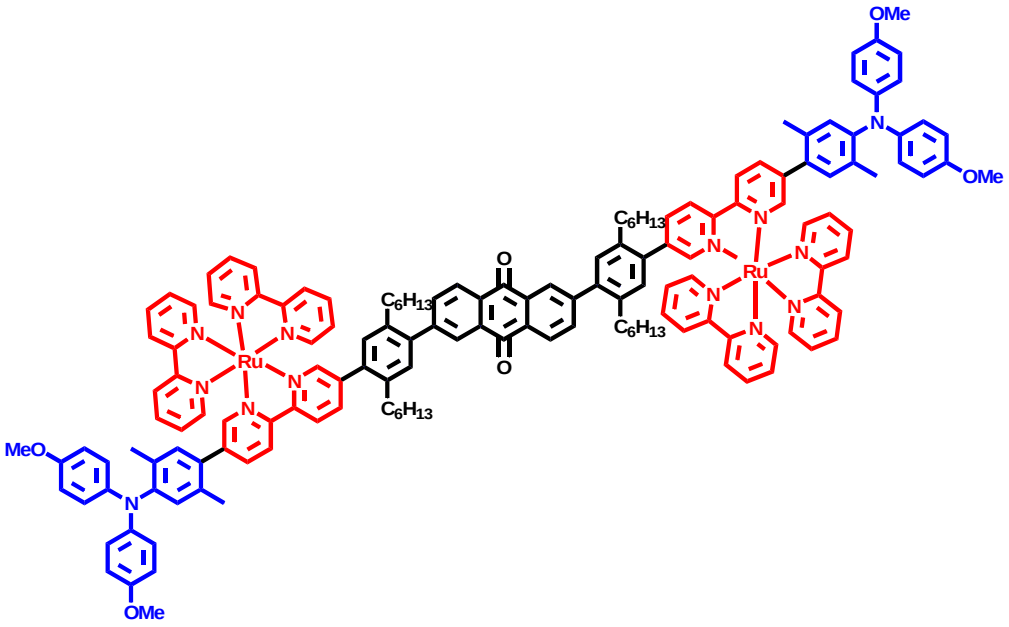


Figure 92 : *Schéma de la pentade Triarylamine–$[Ru(bpy)_3]^{2+}$–Anthraquinone–$[Ru(bpy)_3]^{2+}$–Triarylamine (tiré de [218]).*

Ces deux systèmes ont permis à Wenger d'étudier les transferts d'électrons multiples sans utiliser de donneur d'électrons sacrificiel. Les systèmes étudiés sont des pentades comportant soit deux accepteurs soit deux donneurs d'électrons ; ne permettant donc pas d'accumuler les deux charges sur les mêmes unités et donc de former les espèces D^{2+} et A^{2-}.

Tous les exemples cités précédemment utilisent plusieurs chromophores pour induire l'accumulation de deux charges par transferts électroniques photo-induits. Dans les systèmes que nous allons étudiés dans la suite de ce chapitre, l'accumulation de séparations de charges photo-induites sera étudiée lors de multiples excitations photoniques nanosecondes séquentielles d'un même chromophore. Dans la littérature, seuls deux exemples ont recours à l'excitation séquentielle d'un unique chromophore.[220,221] L'un d'entre eux a été développé conjointement par les équipes de Hammarstrom et Odobel. Ce système hybride composé d'une triamine comme donneur d'électrons, connectée à un chromophore $[Ru(bpy)_2(CN)_2]^{2+}$, lui-même greffé à la surface d'une nanoparticule de TiO_2 qui sert de puit à électrons, est représenté dans la Figure 93.[133] Il a été montré par la

[218] M. Orazietti, M. Kuss-Petermann, P. Hamm, et O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 9407
[219] M. Kuss-Petermann, M. Orazietti, M. Neuburger, P. Hamm, et O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 14, 5225
[220] I. Hiroshi, H. Masato, T. Seiji, A. Masanori, O. Tadashi, et S. Yoshiteru, *Chem. Lett.*, **1998**, *27*, 721
[221] S. Karlsson, J. Boixel, Y. Pellegrin, E. Blart, H.-C. Becker, F. Odobel, et L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 17977

technique d'absorption transitoire que l'espèce de double séparations de charges, OTA^{2+}-Ru-TiO_2^{2-}, était formée avec un rendement globale d'environ 10 %.

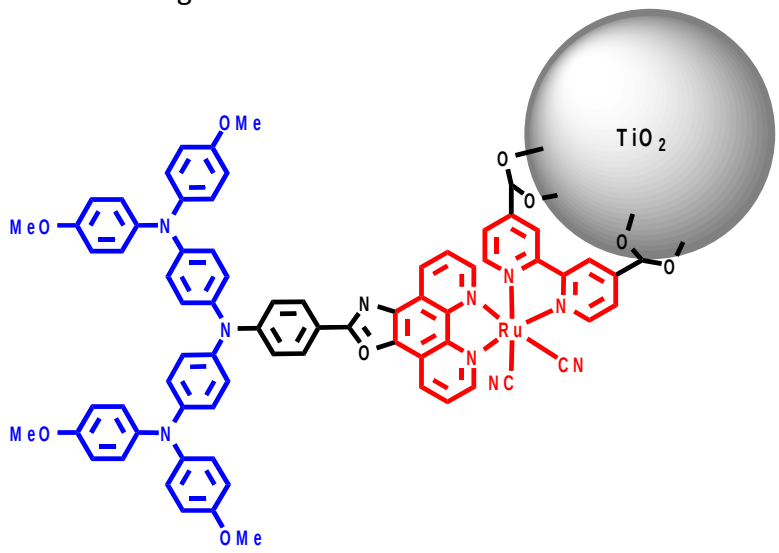


Figure 93 : *Schéma de la triade Oligotriarylamine–$[Ru(bpy)_2(CN)_2]^{2+}$– TiO_2 (tiré de [133]).*

Dans ce système, la nanoparticule de TiO_2 joue le rôle de réservoir d'électrons, ce qui facilite les transferts électroniques. Cette étude est la première portant sur des systèmes comportant un seul chromophore et donc réalisant les deux séparations de charges photo-induites de manière successive comme c'est le cas dans la Nature. Cet article a été la preuve de la faisabilité de telles expériences qui visent à suivre et décrypter les différentes étapes et intermédiaires mis en jeu lors de l'accumulation de séparations de charge successivement photo-induites par excitation laser nanoseconde d'une même unité photosensibilisatrice.

Dans ce chapitre nous présenterons les différents modèles réversibles à un chromophore que nous avons élaboré afin d'étudier les processus de transferts d'électrons séquentiels. Différents systèmes de type D-P-A ont été étudiés, chacun étant composé de sous-unités assez différentes et originales, dans le but d'explorer différentes possibilités et varier les exemples. Cela devrait permettre d'apporter des informations complémentaires précieuses et assez uniques de par les difficultés rencontrées pour mener ce type d'étude. Ces études ont été menées afin de comprendre les procédés mettant en jeu des séparations de charges multiples au sein de systèmes artificiels, d'*in fine* améliorer les connaissances des acteurs du domaine et ainsi de conduire à l'élaboration de photocatalyseurs adéquats et performants.

IV. Caractérisation de deux transferts électroniques successifs photo-induits accumulatifs par spectroscopie d'absorption transitoire

Dans ce chapitre nous allons étudier par absorption transitoire pompe-pompe-sonde (pump-pump-probe en Anglais) les processus résultant de la double excitation séquentielle de système de type D-P-A comportant un seul chromophore par système. Trois systèmes moléculaires ont été choisis afin d'étudier l'accumulation de deux séparations de charges photo-induites.

1) L'absorption transitoire pompe-pompe-sonde pour sonder les réactions associées à l'accumulation de séparations de charges photo-induites

a) L'absorption transitoire ou différentielle

La technique d'absorption transitoire repose sur la mesure de l'évolution dans le temps de l'absorption d'une solution par un laser dit « sonde » après une excitation lumineuse nanoseconde par un laser pulsé. Cela permet d'avoir une résolution temporelle et spectrale de l'absorption et ainsi de pouvoir déterminer l'apparition ou la disparition des espèces fondamentales et transitoires d'intérêt, lors de processus photo-induits par le laser nanoseconde pulsé dit « pompe ». Les mécanismes mis en jeu vont alors pouvoir être déterminés en se basant sur ces informations et en retraçant les cinétiques des espèces transitoires.

Après avoir été irradié par le laser « pompe », une partie des molécules ayant absorbé l'énergie lumineuse va passer dans un état excité. Cet état de haute énergie sera instable et son évolution va pouvoir être sondée par un laser « sonde » d'intensité beaucoup plus faible que celle du laser « pompe », grâce à la mesure de l'absorption de la zone irradiée par le laser « pompe » (dite «pompée »).
Le laser « pompe » et le laser « sonde » doivent se superposer spatialement au niveau d'une zone de l'échantillon, comme représenté dans la Figure 94. Leurs directions doivent être à 90° l'une de l'autre afin de maximiser l'interaction de la lumière d'excitation avec le signal sondé tout en évitant de saturer le détecteur avec le laser pompe.

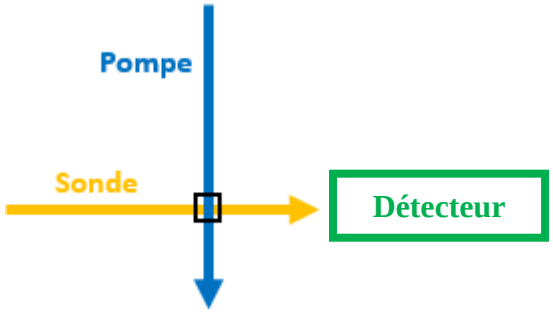


Figure 94 : *Représentation simplifiée d'un montage pompe-sonde avec la superposition du laser sonde et du laser probe au niveau de l'échantillon (cuve vue du dessus)*

Le principe de la technique d'absorption transitoire est que les spectres obtenus résultent du ratio entre le signal obtenu avec « pompe » et le signal obtenu sans pompe (Équ. 11). En effet, le laser « pompe » irradie la solution à 10 Hz dans notre cas soit toutes les 100 ms, ce qui représente un coup sur deux par rapport à l'absorption de la solution mesurée par le laser « sonde » toutes les 50 ms (20 Hz). Cela permet de voir uniquement l'évolution des espèces dans le temps en

s'affranchissant de l'absorption des espèces qui n'ont pas évolué au temps de la mesure. Ainsi la disparition d'une espèce se traduira par un signal négatif en absorption transitoire, ce qu'on appelle également le blanchiment (ou bleaching). C'est typiquement le cas de l'état fondamental d'une espèce excitée par le laser « pompe ». Dans les cas de formation ou de reformation d'une espèce, l'absorption transitoire sera positive aux longueurs d'onde où l'espèce absorbe.

Afin de compenser les fluctuations de l'intensité du laser sonde et ainsi de diminuer le bruit dans les mesures, l'absorption d'une cuve de référence, contenant uniquement le solvant sans échantillon, est mesurée en même temps que celle de l'échantillon.

La détection par une caméra de l'intensité du signal « sonde » après son passage dans les deux cellules, échantillon et référence (irradiées/pompées ou pas), permet d'établir l'absorption de l'échantillon selon l'Équation 11.

$$\Delta A(\lambda, t) = -log\left[\frac{Ip\ échantillon(\lambda, t)/Ipref(\lambda)}{I°\ échantillon(\lambda, t)/I°ref(\lambda)}\right]$$

Équation 11 : *Méthode de calcul de l'absorption transitoire (ΔA) en fonction du temps t ; avec $I^{p}_{échantillon}$ et $I°_{échantillon}$ l'intensité du signal d'absorption de la solution contenant l'échantillon après excitation « pompe » et sans excitation « pompe » respectivement, I^{p}_{ref} et $I°_{ref}$ l'intensité du signal d'absorption de la solution de référence après excitation « pompe » et sans excitation « pompe » respectivement.*

b) L'expérience pompe-pompe-sonde nanoseconde mise en place à l'ISMO

Le montage

Au sein du laboratoire ISMO (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay), le montage pompe-sonde nanoseconde classique a été adapté en ajoutant un second laser « pompe » afin de mesurer l'absorption transitoire d'une solution lors de deux excitations photoniques nanosecondes laser successives. En effet, une approche intéressante pour accéder aux espèces transitoires impliquées dans les réactions photocatalytiques, serait de coupler la double photo-excitation séquentielle à l'absorption transitoire.

Les propriétés photophysiques de systèmes moléculaires, ainsi que les processus photo-induits au cours de deux séparations de charges séquentielles, seront étudiés par une nouvelle expérience pompe-pompe-sonde avec deux lasers d'excitation synchronisés (deux lasers « pompes » et un laser « sonde ») afin d'effectuer des mesures de l'absorption transitoire résolues simultanément spectralement et temporellement.
La caractérisation des espèces transitoires formées lors de transferts électroniques successifs séquentiels permettraient de retracer les mécanismes et le rôle de chaque sous-unité de la dyade moléculaire.
L'ensemble du montage optique et des systèmes de contrôle temporel et de synchronisation sont décrits en **Annexe**.

Cette technique d'absorption transitoire pompe-pompe-sonde permet de fixer le délai entre les deux excitations lasers (« pompe ») afin qu'il soit optimal en fonction du système étudié ; et de varier le délai entre la sonde et les lasers d'excitations, permettant un balayage temporel.

Le montage pompe-pompe-sonde nanoseconde mis en place permet de travailler selon deux modes, le mode 10 Hz et le mode 20 Hz qui sont illustrés dans la Figure 95. Les informations mesurées vont être différentes et complémentaires entre les deux modes, 10 Hz ou 20 Hz.

C'est la première fois que le principe du mode 20 Hz est développé. En effet, le premier laser « pompe » INDI peut fonctionner à une fréquence de 10 ou 20 Hz. Le second laser « pompe » quant à lui, excite l'échantillon à une fréquence de 10 Hz ; et la mesure de l'absorption par la « sonde » a lieu toutes les 50 ms soit à une fréquence de 20 Hz. L'absorption transitoire consiste à mesurer l'évolution du spectre d'absorption d'un système entre deux impulsions de « sonde » consécutives ; ce qui revient à soustraire l'absorption de la 1ère mesure à un temps t, à l'absorption de la seconde mesure à un temps t+n.

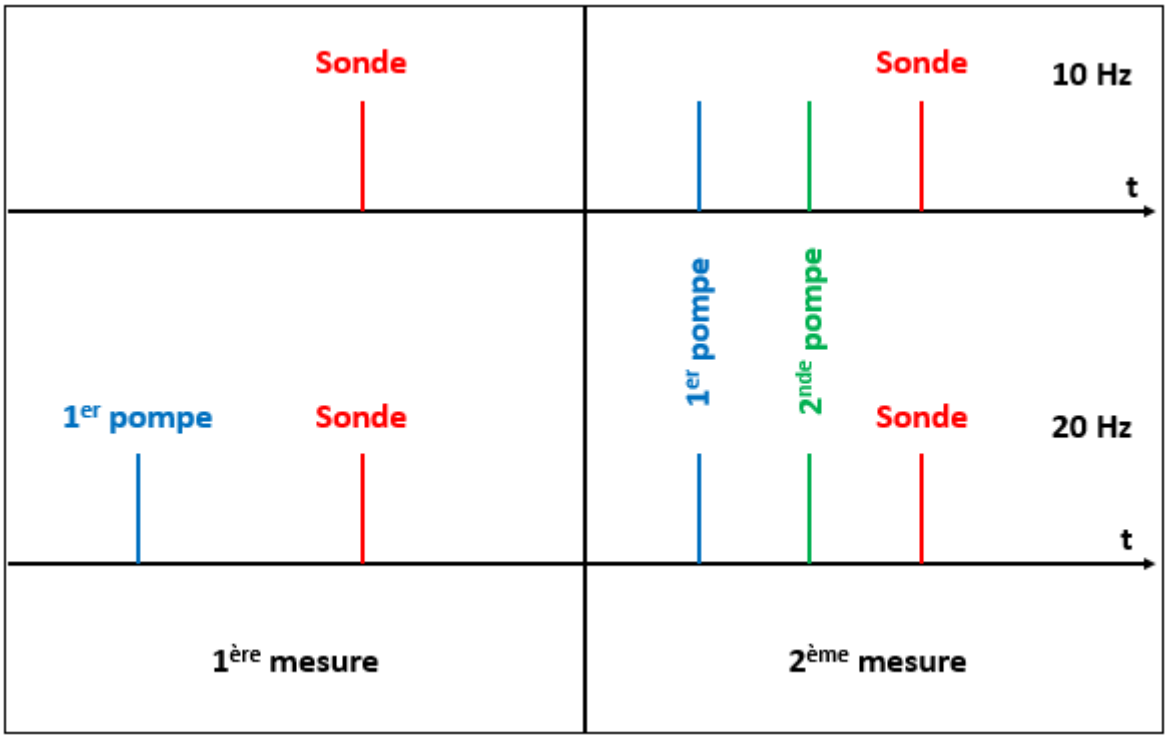


Figure 95 : *Occurrence temporelle des lasers pompes et de la mesure de l'absorption par la sonde, lors d'un cycle (soit deux mesures de 50 ms) dans les deux modes du montage (10 ou 20 Hz)*

Dans le cas où la fréquence du premier laser « pompe » est de 10 Hz (Fig. 95 haut), la première mesure par la « sonde » correspond à l'absorption de l'échantillon sans excitation « pompe ». Lors de la seconde mesure, les deux excitations lasers « pompes » ont eu lieu. L'absorption transitoire qui en résulte, en mode 10 Hz, mesure donc l'influence des deux excitations séquentielles sur le système.
Alors que dans le mode 20 Hz (Fig. 95 bas), la fréquence du premier laser « pompe » est de 20 Hz soit identique à celle de la « sonde ». A toutes les mesures, la première excitation « pompe » aura donc eu lieu et donc la première mesure correspond à l'absorption de l'échantillon excité par une « pompe ». La mesure d'après, les deux excitations lasers « pompes » ont lieu et l'absorption transitoire qui résulte de ces enchainements en mode 20 Hz, correspond à la différence entre double « pompe » et simple « pompe ».
Le mode 20 Hz permet donc de s'affranchir de l'effet de la première excitation afin de ne visualiser uniquement que les évolutions spectrales dues à la seconde excitation laser d'une solution ayant déjà évolué après une première excitation laser « pompe ».

Ainsi, les expériences en mode 10 Hz permettent de mesurer l'effet sur l'absorption du système de la première « pompe » et de la seconde « pompe » excitatrices ; alors que les expériences 20 Hz permettent de mesurer le signal transitoire uniquement dû à la seconde « pompe, en soustrayant automatiquement le signal d'absorption après une première excitation « pompe ».

Les cinétiques aux longueurs d'onde souhaitées ont été obtenues à partir des spectres d'absorption transitoire, en réalisant la moyenne des valeurs d'absorption transitoire à la longueur d'onde donnée +/-2 nm à différents délais temporels entre les « pompes » et la « sonde ». Cela permet de reconstruire les montées et les déclins des signaux d'absorption transitoire sur l'ensemble des mesures effectuées, pour les longueurs d'onde souhaitées.

Ce type de montage n'a été reporté que deux fois dans la littérature,[133,218] démontrant toute la complexité du montage et la difficulté de trouver des systèmes adéquats à étudier.
Malgré ces difficultés, cette technique permettrait de comprendre plus précisément la directionnalité des flux de charges après deux excitations photoniques d'un chromophore dans un système moléculaire.

Caractéristiques des systèmes pouvant être étudiés par la technique d'absorption transitoire pompe-pompe-sonde nanoseconde

La technique d'absorption transitoire pompe-pompe-sonde nanoseconde impose certaines contraintes dans le choix des systèmes à étudier. En effet, ceux-ci doivent présenter certaines caractéristiques afin d'envisager une étude concluante par cette technique.
Tout d'abord, il faut que la durée de vie de l'espèce de première séparation de charges soit assez longue pour que les autres processus photo-induits (désexcitation oxydative par exemple) soient finis. Durant ce lapse de temps, le second laser pompe va exciter un système pseudo-stable, composé de l'état fondamental n'ayant pas été excité au cours de la première excitation laser et de l'espèce de premier état de séparation de charges. Ainsi une durée de vie assez longue de cet état de première séparation de charges permettra de simplifier le schéma réactionnel, et donc d'optimiser la seconde séparation de charges.
Le rendement de formation de l'espèce de première séparation de charges doit être également maximisé avant de passer à la deuxième absorption photonique, pour que le rendement final de formation de l'espèce de double séparation de charges soit élevé. Cela est indispensable pour que l'espèce de double séparation de charges puisse être détectée par notre technique spectroscopique. Dans une telle étude il faut se placer dans des conditions permettant d'être proche de la saturation de l'absorption photonique par le système.

Ensuite, les espèces formées lors de ces accumulations de charges séquentielles doivent avoir des signatures spectroscopiques distinctes les unes des autres pour des raisons d'identification qui ont déjà été abordées précédemment. Ainsi l'espèce fondamentale, l'espèce de première séparation de charges et l'espèce de double séparation de charges doivent pouvoir être suivies par des signatures spectroscopiques différentes, propres à chacune.
Il va également falloir minimiser les recombinaisons, qui sont non-productives à la formation de l'espèce de double séparation de charges, en jouant sur les concentrations de la dyade moléculaire et du donneur/accepteur d'électrons en solution, ainsi que sur la nature de celui-ci et le solvant utilisé.
De plus, il est impératif que les systèmes étudiés soient réversibles et reviennent entièrement à l'état fondamental entre deux séquences de mesure, soit en moins de 100 ms.

Dans ce projet nous avons travaillé avec différents assemblages supramoléculaires et réalisé des mesures résolues simultanément en temps et spectralement, afin d'accéder aux dynamiques complètes des espèces transitoires formées lors de deux excitations photoniques nanosecondes séquentielles.

2) Etude de systèmes moléculaires de type D-P-A où le donneur d'électrons est aussi un catalyseur de l'oxydation de l'eau : cas des complexes [$(R_2bpy)_2$Ruphen-Im-Terpy Ru(bpy)X]

Le Laboratoire de Chimie Inorganique de l'ICMMO a par le passé développé un système photosynthétique basé sur l'association du chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ à un dérivé de catalyseur de l'oxydation de l'eau via un relai électronique, représenté dans la Figure 96.

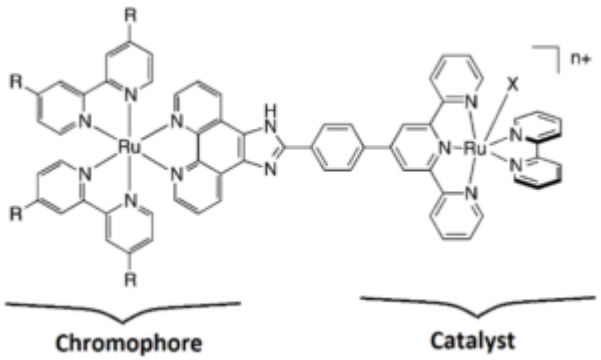


Figure 96 : Complexes [$(R_2bpy)_2$ Ru-phen-Im-Terpy-Ru(bpy) X] (avec R=H ou CO_2Et et X=Cl ou H_2O)

a) Choix des sous-unités pour former la dyade

Le catalyseur utilisé pour le design de ces systèmes moléculaires est le complexe $[Ru(tpy)(bpy)(X)]^{2+}$ (avec tpy = 2,2':6',2"-terpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine et X = Cl, OH_2) qui a été bien étudié par le passé.[222] C'est un catalyseur polyvalent capable de catalyser plusieurs types de transformations chimiques, dont l'oxydation de l'eau, de substrats organiques, ainsi que la réduction du CO_2. Ses propriétés pour l'oxydation sont très intéressantes puisqu'il est capable d'être oxydé à deux électrons du Ru(II) au Ru(IV) dans une plage de potentiels assez restreinte grâce au couplage des transferts électroniques avec des transferts de proton (PCET) dans le cas où X=H_2O. Cela permet la libération d'un proton à chaque étape d'oxydation, ce qui compense la charge et permet que ces transferts électroniques soient plus facilement accessibles. L'espèce métal-oxo qui en résulte présente un atome d'oxygène très électrophile, qui peut être la cible d'attaque nucléophile par un large panel de nucléophiles, y compris une molécule d'eau.

Deux types de systèmes moléculaires ont été synthétisés (Fig. 97), comportant des variations au niveau du chromophore. Ces derniers présentent soit deux ligands bipyridines classiques (R=H), soit deux bipyridines modifiées portant quatre unités esters à leur périphérie (R= CO_2Et). Ces groupes esters ont été incorporés dans l'idée d'une éventuelle intégration de ces dyades moléculaires sur la surface d'une électrode de TiO_2 jouant le rôle d'accepteur d'électrons, comme dans l'exemple de la triade OTA−Ru−TiO_2 reporté par Hammarstrom et Odobel (Fig. 93).[133,223]

Dans la Figure 97, on peut voir qu'une connexion facile et efficace a pu être établie via un relai électronique de nature phénanthroline-imidazole-phényle en vert, entre le chromophore en rouge

[222] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16462
[223] D. L. Ashford, W. J. Song, J. J. Concepcion, C. R. K. Glasson, M. K. Brennaman, M. R. Norris, Z. Fang, J. L. Templeton, et T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 19189

et le site catalytique en bleu. Le relai électronique assure la communication électronique dans la dyade.
Ces assemblages ont été pensés pour réaliser la séparation de charges par photo-induction avec contrôle sur la directionnalité du transfert électronique.[224] En effet, le choix s'est porté sur un pont simple et conjugué permettant l'unidirectionalité des transferts électroniques intramoléculaires grâce à la fonction imidazole.[225] La fonction imidazole permet de contrôler la directionalité du premier transfert électronique initiant la séparation de charges. En effet, seule une désexcitation oxydative du chromophore excité avec l'accepteur d'électrons va pouvoir avoir lieu, formant l'espèce R(III)chrom / acc. élec.°⁻, étant donné que la fonction imidazole ne peut pas être oxydée par le Ru* chrom de part des potentiels incompatibles avec cette réaction.

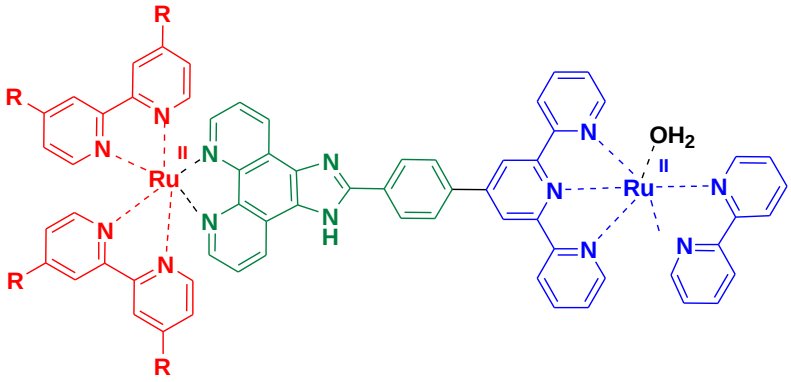


Figure 97 : *Systèmes moléculaires photosynthétiques développés au laboratoire (avec R= H ou CO_2Et et X= H_2O).*

L'activation mono-électronique photo-dirigée du catalyseur dans ces dyades moléculaires en présence du ruthénium (III) hexamine comme accepteur d'électrons, a été étudiée par mon groupe précédemment. Une simple séparation de charges photo-induite a été démontré et les processus ayant lieu ont été entièrement caractérisés.[226]

Dans la suite du chapitre, la dyade [$(bpy)_2$Ru-phen-Im-Terpy Ru(bpy)X] sera identifiée comme **Chromophore**-Catalyst, et la dyade [$((CO_2Et)_2bpy)_2$Ru-phen-Im-Terpy Ru(bpy)X], qui comporte des ligands bipyridines modifiés par des groupements esters comme **Chromophore**-Catalyst

b) Caractérisation du premier état de séparation de charges photo-induit par absorption transitoire : état de l'art

Grâce à des expériences de photolyse par laser nanoseconde, il a été possible de déterminer l'effet des différents modules de l'assemblage moléculaire dans les réactions de transfert électronique intramoléculaire.[64] Les propriétés photophysiques de ces systèmes ont été étudiées par des mesures d'absorption et d'émission stationnaire, d'absorption transitoire résolue en temps afin de comprendre les mécanismes aboutissant au transfert électronique et à la séparation d'une seule paire électron-trou.
Ci-dessous sont résumés les résultats précédemment publiés pour la première séparation de charges dans ces deux systèmes photosynthétiques, obtenus par absorption transitoire pompe-sonde.

---

[224] C. Herrero, J. L. Hughes, A. Quaranta, N. Cox, A. W. Rutherford, W. Leibl, et A. Aukauloo, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7605
[225] A. Quaranta, F. Lachaud, C. Herrero, R. Guillot, M.-F. Charlot, W. Leibl, et A. Aukauloo, *Chemistry*, **2007**, *13*, 8201
[226] C. Herrero, A. Quaranta, R.-A. Fallahpour, W. Leibl, et A. J. Aukauloo, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 9605

Dans la Figure 98, les spectres d'absorption des différentes sous-unités constituant la dyade moléculaire, ainsi que des deux dyades moléculaires ont été enregistrés afin d'identifier les signatures spectrales de chacune.

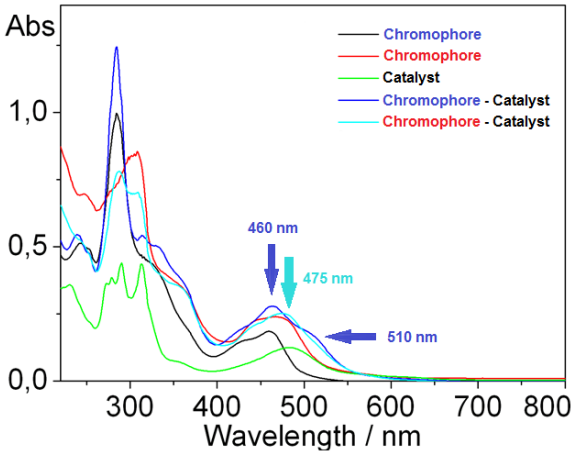


Figure 98 : *Spectres d'absorption des différentes sous-unités utilisées et des dyades moléculaires [(R_2bpy)$_2$ Ru-phen-Im-Terpy-Ru(bpy) X] dans 97,5/2,5 H_2O/acétone (tiré de [226]).*

On peut voir sur le spectre d'absorption du catalyseur seul que celui-ci présente une bande d'absorption autour de 490 nm, caractéristique du Ru(II)cat (courbe verte).
Quant au chromophore [(bpy)$_2$Ru-phen-Im-Terpy] seul, **Chromophore**, il absorbe principalement à 460 nm (courbe noire). Et le chromophore [((CO_2Et)$_2$bpy)$_2$Ru-phen-Im-Terpy] seul, **Chromophore**, absorbe lui vers 475 nm (courbe rouge). Ce shift de l'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes, est dû à la présence des esters sur les ligands bipyridine du chromophore.
La dyade [(bpy)$_2$Ru-phen-Im-Terpy Ru(bpy)X], identifiée comme **Chromophore**-Catalyst, présente la bande d'absorption à 460 nm caractéristique du **Chromophore** (courbe bleue). En plus de celle-ci, il y a une bande d'absorption à 510 nm témoignant de la communication entre la partie **Chromophore** et l'unité catalytique. En effet, le déplacement de la bande caractéristique du catalyseur, de 490 nm à 510 nm, permet d'établir qu'il y a une communication électronique entre les deux sous-unités.
Quant à la dyade [((CO_2Et)$_2$bpy)$_2$Ru-phen-Im-Terpy Ru(bpy)X], appelée **Chromophore**-Catalyst, elle présente une bande d'absorption unique à 475 nm caractéristique du **Chromophore** (courbe cyan). Il semble que la communication entre le chromophore et la sous-unité catalytique via le relai électronique soit moins importante dans cette dyade, du fait que la bande du catalyseur vers 490 nm n'ait pas été déplacée se trouve mélangée à celle à 475 nm du **Chromophore**.

Le complexe [(bpy)$_2$Ru-phen-Im-Terpy Ru(bpy)X], **Chromophore**-Catalyst

La Figure 99 représente les absorptions transitoires de la dyade **Chromophore**-Catalyst après une excitation laser nanoseconde du chromophore à 460 nm, mesurée sans accepteur d'électrons à différents temps après l'irradiation « pompe » nanoseconde.

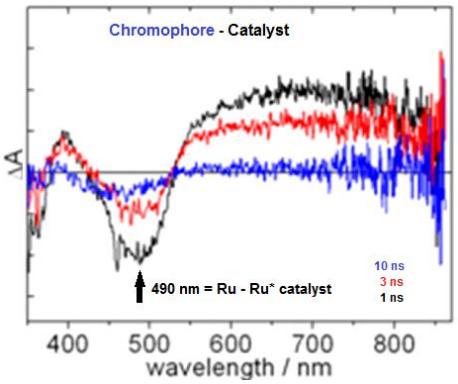


Figure 99 : *Absorptions transitoires de la dyade* ***Chromophore****-Catalyst dans 97,5/2,5 H_2O/acétone à différents temps après excitation pulsée nanoseconde (« pompe ») à 460 nm.*

On peut voir qu'après seulement 1 ns, l'absorption transitoire de la dyade est négative et centrée à 490 nm, correspondant au blanchiment de l'absorption du catalyseur seul. Ainsi on ne voit pas le blanchiment de l'espèce **Ru chromophore** à 460 nm mais le blanchiment de l'espèce Ru(II)cat à 490 nm. Cela montre que 1 ns après l'excitation laser, c'est l'espèce Ru(II)cat qui est excitée en Ru(II)*cat d'où la perte de son absorption à 490 nm. Etant donné que c'est le **Ru chromophore** qui absorbe majoritairement à 460 nm, c'est cette espèce qui va être excitée par le laser pompe à 460 nm.
On peut donc établir que le **Ru chromophore** a été excité par l'impulsion laser pompe pour former l'espèce **Ru* chromophore**, puis un transfert énergétique très rapide a lieu vers le Ru(II)cat afin de désexciter le **Ru* chromophore** et former le Ru(II)*cat dont on voit le blanchiment.
L'état excité est donc centré sur le catalyseur et pas sur le chromophore dans cette dyade. Par conséquent, on peut anticiper que c'est le catalyseur excité qui va intéragir avec l'accepteur d'électrons qui est en solution, lors de l'excitation laser à 460 nm.

Pour vérifier cela, des expériences d'absorption transitoire résolue en temps ont été réalisées en présence d'accepteur d'électrons et les cinétiques d'absorption ont été Reconstruites à différentes longueurs d'onde. L'absorption transitoire de la dyade **Chromophore**-Catalyst ne montre plus un blanchiment à 490 nm mais à 500 nm en présence de Ru(III) hexamine. La Figure 100 montre la cinétique du signal d'absorption transitoire à 500 nm, permettant de suivre la reformation de l'espèce Ru(II)cat.

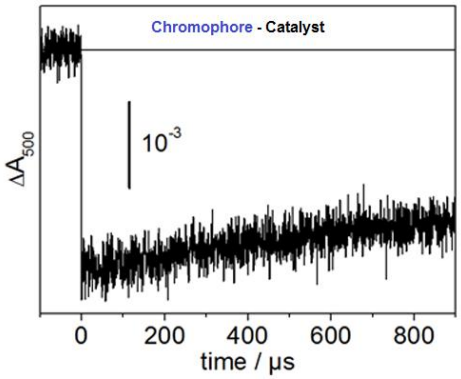


Figure 100 : *Cinétique à 500 nm de l'absorption transitoire de la dyade* ***Chromophore****-Catalyst dans 97,5/2,5 H_2O/acétone en présence de 20 mM de Ru(III) hexamine après excitation flash à 460 nm*

On peut voir qu'à 500 nm il y a un signal d'absorption transitoire négatif qui évolue à l'échelle de la milliseconde. Le blanchiment à 500 nm atteste de la disparition de l'espèce Ru(II)cat, et donc de la formation de Ru(II)*cat. De plus, le blanchiment du signal du Ru(II)cat dure au-delà de la milliseconde, attestant de la formation d'une espèce pseudo-stable à partir du Ru(II)*cat. Cette espèce est le Ru(III)cat formé par transfert électronique oxydatif vers l'accepteur d'électrons en

solution. Le blanchiment à 500 nm permet donc de suivre la formation de l'espèce Ru(III)cat. L'espèce Ru(III)cat formée va recombiner avec des molécules d'accepteur d'électrons réduit, pour reformer l'espèce Ru(II)cat, ayant pour conséquence la diminution du blanchiment du signal à 500 nm par réapparition du signal d'absorption à 500 nm.
Dans cette dyade **Chromophore**-Catalyst, le transfert d'énergie entre le chromophore excité et le catalyseur a lieu de manière majoritaire face au transfert électronique du chromophore excité vers le Ru(III) hexamine, ce qui provoque la formation de l'espèce excitée du catalyseur qui possède une courte durée de vie. Cette espèce n'a donc pas le temps d'intéragir avec l'accepteur d'électrons de manière efficace avant sa désexcitation, ce qui explique le faible rendement de séparation de charges par photo-induction observé pour ce système. Le transfert d'énergie est un moyen de désexcitation d'une espèce excitée associé à une perte importante d'énergie, et est à éviter autant que possible pour accéder à des rendements de séparation de charges élevés.

Le complexe [$((CO_2Et)_2bpy)_2$Ru-phen-Im-Terpy Ru(bpy)X], **Chromophore**-Catalyst

L'absorption transitoire de la dyade **Chromophore**-Catalyst a été mesurée en présence d'accepteur d'électrons réversible à différents temps après une excitation photonique nanoseconde du chromophore à 460 nm. La Figure 101 montre qu'à 10 ns après le flash, le blanchiment du signal de la solution est centré à 475 nm, correspondant à l'excitation de l'espèce **Ru chromophore** en **Ru* chromophore**. Avec le temps, ce blanchiment évolue vers la longueur d'onde de 500 nm, correspondant à la disparition de l'espèce Ru(II)cat. L'espèce Ru(II)cat disparait au profit de la formation de l'espèce Ru(III)cat par transfert électronique vers l'accepteur d'électrons, le Ru(III) hexamine.

L'excitation à 460 nm de ce système en l'absence de Ru(III) hexamine permet d'établir que l'espèce chromophore excitée a une durée de vie de 467±24 ns. Alors qu'en présence de l'accepteur d'électrons réversible, le Ru(III) hexamine, la population de chromophore excité décroit beaucoup plus vite, pour former l'espèce oxydée du catalyseur de longue durée de vie (> 1 ms).
Ainsi, le **Ru chromophore** excité a été désexcité par transfert électronique oxydatif vers l'accepteur d'électrons pour former l'espèce **Ru(III) chromophore**.
Le fait que le blanchiment du signal se déplace de 475 nm à 500 nm témoigne que c'est le **Ru(II) chromophore** qui est la cause de la disparition du Ru(II)cat et donc que le **Ru (III) chromophore** a oxydé le Ru(II)cat, ce que l'on détecte par le signal d'absorption transitoire négatif à 500 nm. Le **Ru(II) chromophore** est alors régénéré et le catalyseur sous la forme Ru(III)cat est formé.

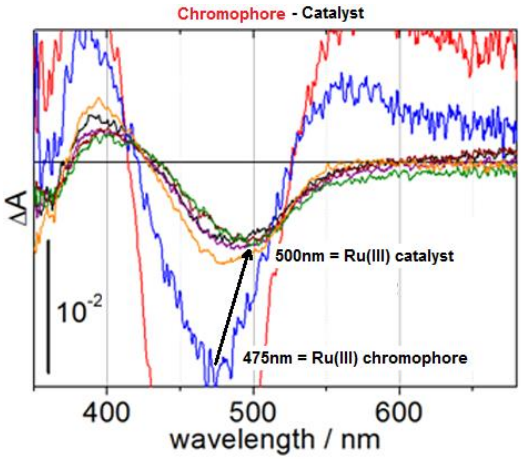


Figure 101 : *Absorptions transitoires de la dyade **Chromophore**-Catalyst dans 97,5/2,5 H_2O/acétone en présence de 20 mM de Ru(III) hexamine, de 10 Ns à 300 µs après excitation flash à 460 nm.*

Cette cascade photo-induite de transferts électroniques permet de former l'espèce de mono-séparation de charges du système photosynthétique : Ru(II) hexamine / Ru(II) **Chrom** – Ru(III) cat, qui est stable pendant plusieurs centaines de microsecondes.

La différence de chemin réactionnel entre les deux dyades étudiées ne repose que sur la modification des groupements fonctionnels sur les ligands bipyridines du chromophore. Le transfert énergétique entre le chromophore excité et le catalyseur, est évité par la présence des fonctions électroattractrices esters sur les bipyridines. En effet, les groupements esters permettent de modifier le potentiel du couple Ru(II)/Ru(III) qui devient plus oxydant ; ayant pour conséquence de promouvoir l'oxydation du chromophore par l'accepteur d'électrons face au transfert d'énergie par FRET. Cette stabilisation de la charge va donc favoriser la voie du transfert électronique plutôt que la voie du transfert d'énergie dans ce système.
Ce simple changement de groupements fonctionnels sur les ligands du chromophore, va permettre de minimiser la perte d'énergie par transfert énergétique, et de favoriser les transferts électroniques menant successivement à l'état de séparation de charges avec des rendements plus importants.

c) Résultats en absorption transitoire pompe-pompe-sonde nanoseconde

Nous avons poursuivi les études sur les systèmes moléculaires [$((CO_2Et)_2bpy)_2$Ru-phen-Im-Terpy Ru(bpy)X] (avec X=Cl ou H_2O) dénommé **Chromophore**-Catalyst, en utilisant le montage pompe-pompe-sonde nanoseconde mis au point à l'ISMO. En effet l'état de première séparation de charges étant atteint assez efficacement (environ 10 % de rendement), et présentant une durée de vie suffisamment longue (plusieurs centaines de µs), il semble possible de venir exciter cet état de première séparation de charges afin d'étudier les processus menant à l'accumulation d'une seconde séparation de charges.
Les complexes ont été synthétisés à nouveau en se basant sur la publication reportant l'étude de la première séparation de charges photo-induite.[226] Les résultats des études menées sur la première séparation de charges nous ont permis de mettre au point le montage, avant d'ajouter le second laser pompe pour étudier les processus lors de deux excitations photoniques séquentielles. Le stage de M2 de Valeriia Maslova a porté entre autre sur l'étude de ces systèmes et certains des résultats qu'elle a obtenus figurent ici.

L'efficacité de transfert de charges (TC) a été calculée selon l'Équation 12, en réalisant le ratio de la concentration maximale de l'espèce de séparation de charges ([catalyseur oxydé] par exemple) sur la concentration de la dyade initialement présente ([état fondamental]). Cela permet de comparer les deux dyades pour une et deux séparations de charge photo-induites.

$$TC = 100\% \; x \; [catalyseur \; oxydé]/[état \; fondamentale] \qquad \textbf{\textit{Équation 12}}$$

L'espèce résultant de l'oxydation à un électron du catalyseur, Ru(III)cat, peut être suivie par le blanchiment du signal à 500 nm caractéristique du Ru(II)cat, afin d'établir les cinétiques de cette espèce.
En ce qui concerne l'espèce de double oxydation du catalyseur, Ru(IV)cat, le groupe de Meyer a décrit que l'espèce cis-[Ru(IV) $(bpy)_2(py)(O)]^{2+}$ possédait une absorption caractéristique à 397 nm,[227] mais nous n'avons pas été capable de déterminer un signal spécifique du Ru(IV)cat pour le composé

[227] W. K. Seok et T. J. Meyer, *Inorg. Chem*., **2005**, *44*, 3931

Chromophore-Catalyst avec notre montage. En effet notre montage présente une sensibilité moins bonne aux longueurs d'onde inférieures à 400 nm.
Ainsi, la concentration en catalyseur oxydé à un électron après une excitation photonique, Ru(III)cat a été établie en mesurant le blanchiment du Ru(II)cat à 500 nm ($\Delta A_{500\ nm}$) et en divisant celle-ci par le coefficient d'extinction molaire du $[Ru\ cat]^{3+}$ (ε_{cat}) qui vaut 10 500 $M^{-1}\ cm^{-1}$ si X=Cl ou 4200 $M^{-1}\ cm^{-1}$ si X=H_2O, et par la largeur du trajet optique sondé (l) qui vaut 1 cm (Équ. 13).

$$[Ru\ cat\ oxydé] = \Delta A_{500\ nm} / (\varepsilon_{cat} . l) \qquad \textbf{Équation 13}$$

Cette équation peut être adaptée au calcul de la concentration initiale en dyade moléculaire, en utilisant le coefficient d'extinction molaire (ε) du composé **Chromophore**-Catalyst, valant 21900 L $mol^{-1}\ cm^{-1}$ à 475 nm.

X=Cl

Les expériences ont été réalisées sur des solutions de **Chromophore**-Catalyst (X=Cl) de concentration initiale 21 µM, soit une absorption de 0,45 à la longueur d'onde 475 nm, et en présence de 130 mM d'accepteur d'électrons Ru(III) hexamine en solution.

La Figure 102 représente les cinétiques d'absorption transitoire à 500 nm après une excitation photonique « pompe » (laser MOPO-tracé rouge ou laser INDI-tracé noir), une double excitation photonique séquentielle avec un délai de 1 µs entre les deux lasers (tracé bleu), ainsi que la différence modulée entre le signal pompe-pompe-sonde et la somme des signaux simple pompe-sonde de chacun des deux lasers « pompe » (tracé vert).

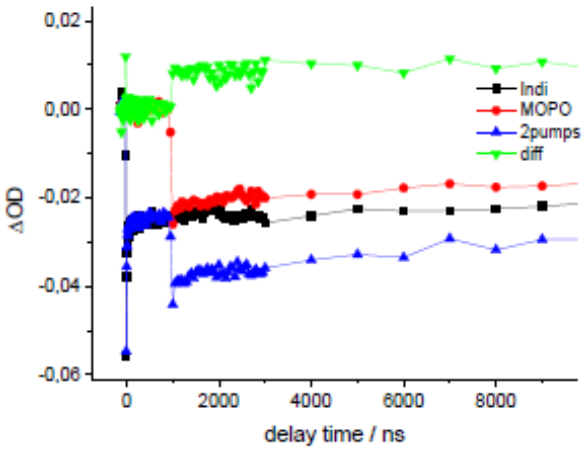


Figure 102 : *Cinétiques à 500 nm de l'absorption transitoire du* ***Chromophore****-Catalyst (21 µM) dans 97,5/2,5 H_2O/acétone en présence de 130 mM de $[Ru(NH_3)_6Cl_3]$ après une excitation nanoseconde « pompe » à 460 nm (MOPO 5,5 mJ 10 Hz -rouge, INDI 7,7 mJ 10 Hz-noir), deux excitations nanosecondes « pompes » séparées 1 µs (bleu), ainsi que la différence modulée (vert).*

- Première excitation photonique

La concentration de l'espèce chromophore excité a été calculée à partir de la valeur maximale du blanchiment du signal à 460 nm, -0,066, et vaut 4,6 µM (ε= 14500 $M^{-1}\ cm^{-1}$). Quant à la concentration en $[Ru\ cat]^{3+}$ (ε= 10 500 $M^{-1}\ cm^{-1}$), elle a été calculée à partir de la valeur du blanchiment du signal à 500 nm, -0,025 pour le laser INDI et -0,024 pour le laser MOPO (Fig. 102, courbes noire et rouge respectivement). Celle-ci vaut donc 2,3 ±0,3 µM pour le laser « pompe » INDI

et 2,1 ±0,2 µM pour le laser « pompe » MOPO, en présence de 130 mM d'accepteur d'électrons. L'efficacité de ce premier transfert de charges a été calculée comme valant 11 ±2 % avec l'INDI et 10 ±1 % avec le MOPO comme laser d'excitation « pompe ».

- Double excitation photonique séquentielle

Comme pour la mono-excitation photonique, la concentration en Ru(II)cat dans les études de double excitation photonique séquentielle, a été calculée à partir de la valeur du blanchiment du signal d'absorption transitoire à 500 nm pour l'expérience de double excitation photonique, -0,04 (Fig. 102, tracé bleu), et vaut 0,04/(10500x1) soit 3,9 ±0,4 µM, en présence de l'accepteur d'électrons. En effet, le signal à 500 nm permet de remonter à la concentration de Ru(II)cat disparue par transfert électronique oxydatif formant l'espèce Ru(III)cat. La concentration consommée de Ru(II)cat est donc égale à la concentration du Ru(III)cat formée. L'efficacité globale de ces deux transferts de charges séquentiels vaut donc 19 ±3 %. Cette valeur correspond à la somme des deux rendements de séparations de charge simples, 21 ±3 %.

La différence entre le signal issu de l'expérience de double pompe-sonde et les signaux de simple pompe-sonde, a également été calculée en modulant l'absorption transitoire mesurée pour le deuxième laser en simple pompe-sonde selon l'Équation 14.

Différence = Pompe-pompe-sonde 10 Hz – 1ère pompe (INDI) – (100-TC_1) x 2nde pompe (MOPO) ***Équation 14***

En effet, une partie de la population à l'état fondamental se sera dépeuplée pour former le premier état de séparation de charges avec une efficacité TC_1 lors de la première excitation photonique. Ainsi, le second laser qui arrive à un temps t après la formation de l'espèce de première séparation de charges, va exciter (100-TC_1) % de dyades à l'état fondamentale et TC_1 % de dyades en premier état de séparation de charges.
La différence représente donc les espèces absorbant à 500 nm, et qui ne sont pas issues de la première séparation de charges causée soit par le premier laser (TC_1 %) soit par le second laser lors de son interaction avec les molécules restées à l'état fondamentale après la première excitation (100-TC_1 %). Elle a été calculée et est représentée dans la Figure 102 en vert. On peut voir que cette absorption transitoire est non-nulle, attestant de la formation d'espèces absorbant à 500 nm issues de l'interaction du second laser avec les molécules dans l'état de première séparation de charges après la première excitation. Ces molécules pourraient être des espèces de double séparation de charges, 2 [Ru(II) hexamine] - Ru **chromophore** - Ru(IV) catalyseur. La probabilité d'une absorption de l'espèce Ru(IV) catalyseur à 500 nm reste non élucidée.

Il est important de noter que la formation de l'espèce doublement oxydée ne peut pas être affirmée dans cette étude. En effet, lors de la seconde séparation de charges photo-induite, il y a maximum 11 % d'espèces en état de première séparation de charges qui ont pu être excitées par la seconde excitation laser « pompe » avec une efficacité de 11 % maximum également, soit 1,2 % (11 % x 11 %) maximum de molécules à l'état de double séparation de charges en solution. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de l'erreur que nous avons calculé sur ces expériences, et ne permet donc pas d'identifier l'espèce Ru(IV)cat potentiellement formée.
De plus, cette espèce de double séparation de charges, Ru(IV)cat, ne possède pas de signatures spectrales qui nous auraient permis de caractériser avec certitude cette espèce, comme nous l'avons dit plus tôt.

X=H_2O

Les expériences ont été menées sur des solutions **Chromophore**-Catalyst (X=H_2O) de concentration initiale 13 µM, soit une absorption de 0,28 à la longueur d'onde 475 nm.
Des séries de mesures simple et double pompe-sonde en mode 20 Hz ont été réalisées, en absence ou en présence de quantités variables d'accepteur d'électrons, le [$Ru(NH_3)_6Cl_3$]. Les concentrations en catalyseur oxydé ainsi que l'efficacité des transferts de charges ont été calculées comme précédemment pour les différentes concentrations en accepteur d'électrons, et les résultats sont reportées dans le Tableau 6.
Le principe du mode 20 Hz est décrit dans la partie « Montage de l'expérience double pompe-sonde nanoseconde mise en place à l'ISMO ». Ce mode 20 Hz permet de s'affranchir de l'effet de la première « pompe » lors d'une expérience de double excitation photonique « pompe » (INDI), et ainsi d'analyser uniquement l'interaction de la seconde « pompe » (MOPO) avec le système résultant d'une première excitation photonique.
Le calcul de l'efficacité de transfert de charges dans le cas de l'expérience double pompe-sonde, prend en compte la dépopulation partielle (100-TC_1 %) des molécules à l'état fondamentale par l'excitation lors du premier flash selon l'Équation 14.
Dans le cas de la dyade [$((CO_2Et)_2bpy)_2$Ru-phen-Im-Terpy Ru(bpy) H_2O], **Chromophore**-Catalyst (X=H_2O), le coefficient d'extinction molaire (ε) du catalyseur oxydé [Ru cat]$^{3+}$ vaut 4200 M^{-1} cm^{-1}.

Expériences	[$Ru(NH_3)_6Cl_3$] (mM)	[Ru cat (III)] (µM)	TC (%)
Simple « pompe » (MOPO)	49	1,3 ±0,1	9 ±3 %
Simple « pompe » (MOPO)	98	2,8 ±0,3	21 ±3 %
Double « pompes » 20 Hz		1,5 ±0,5	15 ±2 %
Simple « pompe » (MOPO)	130	3,8 ±0,4	29 ±5 %
Double « pompes » 20 Hz		2,6 ±0,3	28 ±1 %

Tableau 6 : *Concentrations du catalyseur oxydé après excitation photonique simple ou double pompe 20 Hz, et les rendements de transfert de charges correspondants, pour une solution de* ***Chromophore****-Catalyst (X=H_2O) de 13 µM initialement contenant différentes concentrations de [$Ru(NH_3)_6Cl_3$]. INDI 20 Hz 6,2 mJ et MOPO 10 Hz 7 mJ*

Ce que l'on peut remarquer tout d'abord, c'est que la formation de l'espèce de première séparation de charges augmente avec la concentration d'accepteur d'électrons en solution, [$Ru(NH_3)_6Cl_3$]. Cela s'explique par l'efficacité du transfert électronique entre le chromophore excité et l'accepteur d'électrons, qui est régit par la diffusion. Ainsi plus la [$Ru(NH_3)_6Cl_3$] sera importante, plus le taux de collision avec le chromophore excité sera élevé ; augmentant de ce fait la désexcitation oxydative du chromophore excité et donc la concentration en Ru(III)cat formés. En revanche, au-delà d'une certaine quantité, les processus délétères tels que les recombinaisons entre l'accepteur réduit et le catalyseur oxydé, pourraient entraver la formation et la stabilité de cet état de séparation de charges, il y a donc un optimum à trouver.
Ensuite, on peut remarquer que les rendements de transferts de charge entre simple pompe 10 Hz et double pompe en mode 20 Hz sont assez différents pour la concentration de 98 mM en accepteur d'électrons. Je rappelle qu'en mode 20 Hz on ne voit l'effet que de la seconde pompe à 10 Hz ; donc le rendement devrait être plus proche de celui obtenu en expérience simple « pompe ». De plus, les calculs pour les expériences de doubles excitations photoniques prennent en considération la dépopulation de l'état fondamentale engendrée par le premier laser à 20 Hz. Donc cette diminution du rendement de transfert de charges pour la première séparation ne devrait pas être observée et les deux rendements devraient être identiques. Cette différence nous laisse penser que la seconde pompe interagit, certes avec l'état fondamental pour former l'espèce de première séparation de

charges, le Ru(III)cat, mais également avec d'autres espèces (peut-être l'espèce de première séparation de charges) ce qui diminuerait l'efficacité de cette première séparation de charges en double pompe-sonde mode 20 Hz.

Etant donné que le rendement de transfert de charges pour une concentration en accepteur d'électrons de 130 mM est le plus élevé, les cinétiques d'absorption transitoire à 500 nm du système avec cette concentration de $[Ru(NH_3)_6Cl_3]$ ont été enregistrées. Dans la Figure 103 sont représentées les résultats pour une expérience simple « pompe » (tracé rouge) et une expérience pompe-pompe-sonde mode 20 Hz (tracé bleu). L'expérience simple « pompe » a également été menée sans accepteur d'électrons (tracé noir).

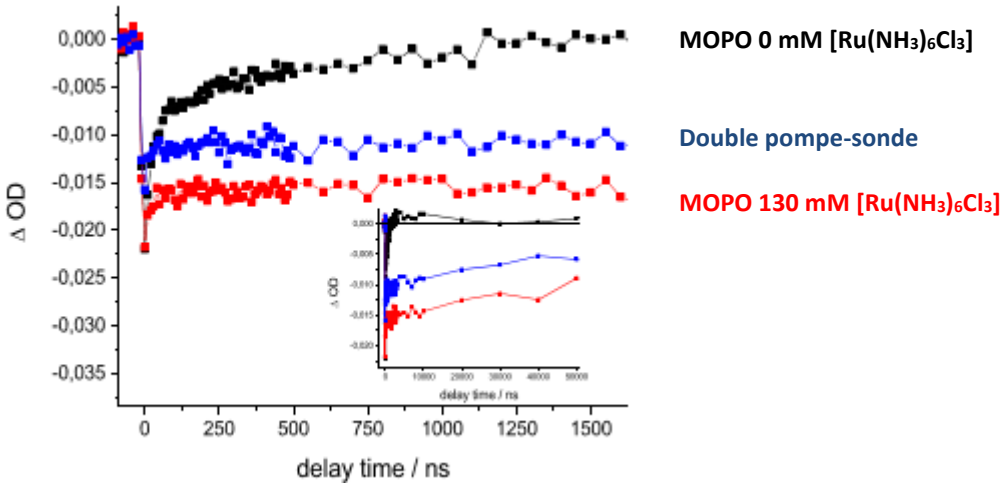


Figure 103 : *Cinétiques à 500 nm de l'absorption transitoire du* ***Chromophore****-Catalyst dans 97,5/2,5 H_2O/acétone en expérience simple « pompe-sonde » (MOPO) sans accepteur d'électrons (noir) et en présence de 130 mM de $[Ru(NH_3)_6Cl_3]$ (rouge), et en expérience double « pompe–sonde » mode 20 Hz séparées de 500 ns en présence de 130 mM de $[Ru(NH_3)_6Cl_3]$ (bleu) ; INDI 6,2 mJ 20 Hz, MOPO 7 mJ 10 Hz, λexcitation = 460 nm. Encadré : échelle de temps longs à 50 µs.*

Les cinétiques des déclins à 500 nm sont similaires pour l'expérience simple « pompe-sonde » et l'expérience « pompe-pompe-sonde » mode 20 Hz en présence d'accepteur d'électrons. La différence d'intensité de ces deux signaux est attribuable au fait que l'on voit uniquement l'effet de la seconde « pompe » (MOPO) en mode 20 Hz, et qu'il y a eu dépopulation partielle de l'état fondamental lors du premier laser « pompe ». Le second laser « pompe » va donc exciter une solution dont l'état fondamental est en moins grande concentration.
Une fois les signaux en double « pompe-sonde » mode 20 Hz modulés, il n'y a pas de signaux attribuables à la potentielle formation d'une espèce de double séparation de charges accumulative, issue de l'excitation par le second laser « pompe » de l'espèce de mono-séparation de charges.

d) Conclusion

Au vue des données obtenues pour les systèmes $[(R_2bpy)_2Ru\text{-phen-Im-Terpy Ru(bpy)X}]$ / Ru(III) hexamine, plusieurs points peuvent être conclus.
Tout d'abord, le $[Ru(bpy)_2 L]^{2+}$ est un bon chromophore pour absorber la lumière et la convertir en potentiel chimique. Ce chromophore peut être modifié à façon, ce qui permet de moduler les différents processus qui ont lieu comme nous l'avons vu entre les deux types de complexes étudiés où la présence de groupements esters sur les ligands bipyridines permettrait de favoriser la voie de désexcitation du chromophore par transfert électronique plutôt que par transfert énergétique.
Pour l'expérience de première séparation de charges, les meilleurs rendements de transfert de charges ont été observés pour la dyade $[((CO_2Et)_2bpy)_2Ru\text{-phen-Im-Terpy Ru(bpy)}H_2O]$, $(PF_6)_2$

(**Chromophore**-Catalyst) avec 29 ±5 % en présence de 130 mM de $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$. Il serait intéressant de déterminer la concentration optimale en accepteur d'électrons pour la première séparation de charges.

La comparaison des efficacités de transferts de charge entre une excitation photonique et deux excitations photoniques séquentielles en mode 20 Hz ; ou la somme des deux excitations simple pompe et la double excitation pompe-pompe-sonde en mode 10 Hz, indique clairement des différences, même lorsque les résultats sont modulés pour prendre en compte la dépopulation de l'état fondamental engendrée par la première excitation laser nanoseconde. Cela permet de penser que la seconde pompe provoque la formation d'une ou plusieurs espèces non formées par une seule excitation photonique. La nature de ces espèces n'a pas pu être déterminée lors de ces travaux, de par l'absence de signatures spectrales formelles uniques.
Les mécanismes qui ont lieu après excitation de la solution par le second laser pompe restent non élucidés et nécessitent de changer d'approche pour les étudier. En effet, l'espèce de seconde séparation de charges ne possède pas de signal spectroscopique distinctif qui permettrait de l'identifier clairement. Seuls les calculs de différence cinétique d'absorption transitoire à 500 nm laissent présager que cette espèce de double séparation de charges accumulative pourrait avoir été formée lors des expériences pompe-pompe-sonde avec le système **Chromophore**-Catalyst / Ru(III) hexamine.

Le greffage du système supramoléculaire **Chromophore**-Catalyst sur une nanoparticule de TiO_2 via les fonctions esters présentes sur les ligands bipyridines, qui est connue pour être un bon accepteur d'électrons, pourrait représenter une solution pour l'étude de ces systèmes. En effet, cela permettrait d'améliorer l'efficacité et la directionnalité des transferts électroniques, en diminuant les mécanismes de recombinaison et ainsi permettre de mieux contrôler et étudier les mécanismes mis en jeu lors du second flash pompe. Ainsi l'accumulation de deux séparations de charges photo-induites serait facilitée, permettant d'accéder à des rendements plus élevées, ce qui améliorerait la probabilité de détection d'un possible signal de l'espèce Ru(IV)cat.

Malgré tout, ces systèmes en l'état ne sont pas adaptés à la mesure de l'absorption transitoire par le montage de double pompe-sonde. Il serait préférable d'étudier des systèmes ayant des signatures spectrales bien identifiables et uniques pour chacune des trois espèces d'intérêt ; l'état fondamental, et les espèces de première et de deuxième séparation de charges.

3) Etude d'un système D-P-A où le donneur d'électrons est une sous-unité redox active non catalytique : le complexe $[(bpy)_2Ru$-phen-Im-$(Me)_3TTF]$

Afin de satisfaire à la condition de signatures spectrales distinctes pour l'état fondamental, l'état de première et l'état de seconde séparation de charges, nous avons cherché d'autres sous-unités pouvant jouer le rôle de donneur à un électron successivement deux fois.
Le groupe de Dominique Lorcy de l'Université de Rennes nous a proposé un dérivé du tétrathiafulvalène (TTF) qui présente la propriété d'être réversiblement oxydable deux fois à un électron. Ainsi, une nouvelle dyade moléculaire composée d'un chromophore $[Ru(bpy)_2]$ couplé à une unité TTF via un relai électronique de type phénanthroline-imidazole, a été synthétisée et étudiée.

a) Le TTF : composé oxydable deux fois à un électron

Une classe majeure de composés redox-actifs est représentée par les dérivés tétrathiafulvalènes (TTF), qui ont été intensivement étudiés dans le but de former des superconducteurs, semi-conducteurs et supraconducteurs moléculaires.[228,229,230] En effet, ces composés tétrathiafulvalèniques sont des π-donneurs organiques. De multiples modifications ont été réalisées sur le noyau TTF afin de moduler ses potentiels standards d'oxydo-réduction et répondre aux besoins,[231] aboutissant à une chimiothèque très diversifiée de ces composés.
De plus, ce sont des unités électroactives qui peuvent être facilement, de manière réversible, oxydées à un ou deux électrons,[232] et dont les formes oxydées sont plutôt stables (Fig. 104).[233,234,235]

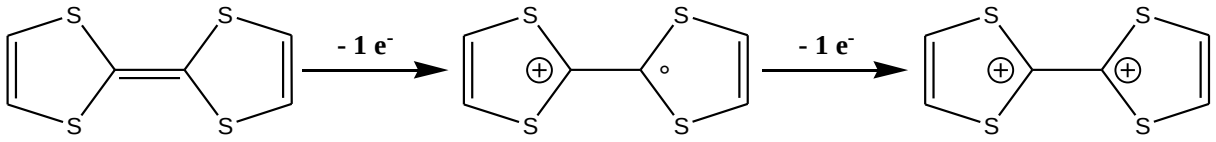


***Figure 104** : Le tétrathiafulvarène TTF, le radical cation $TTF^{\bullet+}$ et le dication TTF^{2+}*

Depuis la synthèse du radical cationique bis-1,3-dithiolium $TTF^{\bullet+}$ en 1970,[236] et l'utilisation des TTF pour la synthèse de complexes de transfert de charges organiques de type Donneur-Accepteur ; les tétrathiafulvarènes sont devenus une classe de composés hétérocycliques parmi les plus étudiés.[237,238,239] Les dérivés TTF sont capables de prendre part à des transferts de charges intramoléculaires,[240,241,242,243,244,245] et contribuent de manière importante au domaine des sels hydrides organiques-inorganiques.[246]

L'association de l'unité redox-active TTF avec un groupement comportant un hétéroatome coordinant de type métal, est particulièrement prometteuse afin de préparer des complexes de métaux de transition électro-actifs. Ces complexes possèdent des structures originales et des

[228] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.,* **2000**, 10, 589
[229] P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 11, 4887
[230] D. Lorcy, R. Carlier, A. Robert, A. Tallec, P. Le Maguer, et L. Ouahabo, *J. Org. Chem.,* **1995**, *60*, 2443
[231] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, et A. J. Heeger, *Solid State Commun.,* **1973**, 1125
[232] R. Kaoua, B. Nedjar-Kolli, T. Roisnel, Y. Le Gal, et D. Lorcy, *Tetrahedron*, **2013**, 69, 4636
[233] V. Khodorkovsky, L. Shapiro, P. Krief, A. Shames, G. Mabon, A. Gorgues, et M. Giffard, *Chem. Commun.*, **2001**, 2736
[234] K. Pokhodnia, P. Cassoux, J. Bonvoisin, A. Mlayah, L. Brossard, S. Frenzel, et K. Mullen, *J. Phys. Chem. B,* **1997**, *101,* 3665
[235] F. Gao, F.-F. Zhu, X.-Y. Wang, Y. Xu, X.-P. Wang, et J.-L. Zuo, *Inorg. Chem*., **2014**, *53*, 5321
[236] F. Wudl, G. M. Smith, et E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem.Commun.* **1970**, 1453
[237] A. Gorgues, P. Hudhomme, et M. Salle, *Chem. Rev*., **2004,** 104, 5151
[238] M. B. Nielsen, C. Lomholt, et J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 153
[239] J.-L. Segura et N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **2001**, *40*, 8, 1372
[240] P. Batail, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 1223
[241] J. Wu, N. Dupont, S.-X. Liu, A. Neels, A. Hauser, et S. DecurtiNs, *Chem. Asian J.,* **2009**, *4*, 392
[242] S. Leroy-Lhez, J. Baffreau, L. Perrin, E. Levillain, M. Allain, M.-J. Blesa, et P. Hudhomme, *J. Org. Chem*., **2005**, *70*, 6313
[243] H. Wu, D. Zhang, L. Su, K. Ohkubo, C. Zhang, S. Yin, L. Mao, Z. Shuai, S. Fukuzumi, et D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 6839
[244] M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, et W. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.,* **1995**, *117*, 12209
[245] E. Coronado et C. J. Gómez-García, *Chem. Rev.,* **1998**, *98*, 273
[246] J. Yamada et T. Sugimoto, *TTF Chemistry's Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*; Eds. Kodansha and Springer: Tokyo, **2004**

propriétés électroniques d'intérêt, et ils ont été développés comme détecteurs et interrupteurs moléculaires.[247,248,249,250,251] Dans le but d'élaborer des matériaux hybrides multifonctionnels,[252,253] plusieurs fonctions coordinantes, telles que pyridine, polypyridine, phosphine, ont été greffées sur le noyau TTF. Cela a permis de convertir le TTF en un ligand électro-actif, et ainsi d'établir des interactions entre les propriétés électro-donatrices du ligand TTF et la densité électronique du centre métallique.

De plus, par des oxydations chimiques ou électrochimiques ces ligands fonctionnalisés ont pu être assemblés en des édifices supramoléculaires électro-actifs. De tels sels de radicaux cationiques pourraient servir de modèle unique pour sonder les propriétés structurales et électroniques résultantes de la communication entre un métal et les spins et électrons de ces ligands.

b) Les exemples d'utilisation du TTF comme donneur d'électrons dans un système D-P-A

Les propriétés de conductivité du TTF ont été étudiées pour la première fois en 1973 dans un assemblage Donneur-Accepteur entièrement organique. Le transfert de charges intramoléculaire photo-induit a été étudié dans le système TTF-TCNQ (avec TCNQ=7,7',8,8'-tetracyano-p-quinodiméthane) par le groupe de Cowan.[254] Cette étude a permis de mettre en lumière la capacité du TTF à réaliser des transferts électroniques intramoléculaires (transfert de charges) sous irradiation lumineuse lorsqu'il était connecté à un accepteur d'électrons, le TCNQ ici. Grâce à ses propriétés de transfert de charges, le TTF a servi à former des cristaux moléculaires métalliques.[255] C'est-à-dire que des complexes moléculaires de TTF coordiné à un métal ont pu être cristallisés, et ces cristaux ont présenté des propriétés propres aux métaux à basses températures, tels que la conductivité et le transfert de charges.
Au cours de la dernière décennie, la communauté travaillant sur les dérivés tétrathiafulvalèniques s'est principalement concentrée sur l'élaboration de complexes de métaux de transition ayant des propriétés électroniques originales, grâce aux interactions entre le TTF et la densité électronique

[247] F. Camerel, O. Jeannin, G. Yzambart, B. Fabre, D. Lorcy, et M. Fourmigue, *New J. Chem.,* **2013**, *37*, 992
[248] P. Frere et P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev*., **2005**, *34*, 69
[249] D. Canevet, M. Salle, G. Zhang, D. Zhang, et D. Zhu, *Chem. Commun*., **2009**, 2245
[250] G. Saito et Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **2007**, 80, *1*, 1
[251] I. A. Latif, V. P. Singh, U. Bhattacharjee, A. Panda, et S. N. Datta, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 6648
[252] J. Massue, N. Bellec, S. Chopin, E. Levillain, T. Roisnel, R. Clerac, et D. Lorcy, *Inorg. Chem.,* **2005**, *44*, 8740
[253] N. Bellec, J. Massue, T. Roisnel, et D. Lorcy, *Inorg. Chem. Commun*., **2007**, *10*, 1172
[254] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, et J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.,* **1973**, *95*, 948
[255] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Susuki, et A. Kobayashi, *Science,* **2001**, *291*, 285

portée par le métal.[256,257,258,259,260,261,262,263,264,265,266,267,268,269] Dans ces complexes, le dérivé TTF a été directement coordiné au métal.

Une deuxième approche a été développé pour étudier les interactions entre l'unité TTF et le centre métallique. Dans ces complexes, le dérivé TTF n'est plus directement coordiné au métal, mais la connexion se fait au travers d'un ligand carboné conjugué. A l'heure actuelle peu d'exemples de tels unités hybrides organique-inorganique ont été reportées, et elles impliquent toutes un ou deux ligands acétylides TTF coordonnés au centre métallique.[270,271,272]
Par exemple, le couplage électronique a été mis en évidence entre le TTF et le centre métallique dans les complexes trans-RuCl($CuCMe_3TTF$)$(dppe)_2$ et Cp*(dppe)Fe($CuCMe_3TTF$).[273] La force du couplage s'est révélée être dépendante de la nature du métal. La communication électronique entre deux TTF au travers de chaines carbonées conjuguées, a également été démontrée dans les complexes trans-Ru($CuCMe_3TTF)_2(dppe)_2$.[274]

c) Synthèse et caractérisation d'un nouveau complexe Ru-TTF

Afin de tirer parti des propriétés du cœur TTF dans des systèmes D-P-A, un nouveau complexe à base de TTF et du chromophore $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ a été synthétisé et étudié, et est représenté dans la Figure 105. Cette dyade est reliée par un pont phénanthroline-imidazole assurant la communication électronique entre les deux sous-unités, ainsi qu'une directionnalité des transferts électroniques grâce à l'imidazole. La fonction imidazole permet de contrôler la directionalité du premier transfert électronique issu de la désexcitation oxydative du chromophore excité et de former uniquement l'espèce R(III)chrom / acc. élec.$^{\bullet-}$, comme expliqué auparavant dans ce chapitre.

L'aptitude du groupement TTF à pouvoir être oxydé deux fois à un électron, et ce de manière réversible, laisse envisager qu'il pourrait être intéressant d'étudier cette dyade dans un système moléculaire comportant un accepteur d'électrons en solution. L'utilisation de l'expérience de pompe-pompe-sonde nanoseconde permettrait de suivre et de caractériser les transferts électroniques menant à l'espèce de double oxydation du TTF, le $[Ru\text{-}TTF]^{4+}$.

---

[256] D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, et N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 1398
[257] M. Shatruk et L. Ray, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 11105
[258] J.-Y. Balandier, M. Chas, P. I. Dron, S. Goeb, D. Canevet, A. Belyasmine, M. Allain, et M. Sallé, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 1589
[259] G. Cosquer, F. Pointillart, Y. le Gal, S. Gohlen, O. Cador, et L. Ouahab, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 12502
[260] F. Pointillart, Y. le Gal, S. Gohlen, O. Cador, et L. Ouahab, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 10397
[261] F. Pointillart, A. Bourdolle, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, et L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 978
[262] B. W. Smucker et K. R. Dunbar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.,* **2000**, 1309
[263] C. E. Uzelmeier, S. L. Bartley, M. Fourmigué, R. Rogers, G. Grandinetti, et K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6706
[264] F. Pointillart, T. Cauchy, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, et L. Ouahab, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4947
[265] J. Qin, C.-X. Qian, N. Zhou, R.-M. Zhu, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, et X.-Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *2*, 234
[266] J. Xiong, W. Liu, Y. Wang, L. Cui, Y.-Z. Li, et J.-L. Zuo, *Organometallics*, **2012**, *31*, 3938
[267] J. Xiong, G.-N. Li, L. Sun, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, et X.-Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, *33*, 5173
[268] G.-N. Li, T. Jin, L. Sun, J. Qin, D. Wen, J.-L. Zuo, et X.-Z. You, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 3076
[269] J. Qin, L. Hu, G.-N. Li, X.-S. Wang, Y. Xu, J.-L. Zuo, et X.-Z. You, *Organometallics*, **2011**, *30*, 2173
[270] A. Vacher, F. Barrière, T. Roisnel, et D. Lorcy, Chem. Commun., **2009**, 7200
[271] A. Vacher, F. Barrière, F. Camerel, J.-F. Bergamini, T. Roisnel, et D. Lorcy, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 383
[272] F. Iwashori, S. Gohlen, L. Ouahab, R. Carlier, et J. P. Sutter, *Inorg.Chem.*, **2001**, *40*, 6541
[273] A. Miyazaki, Y. Ogyu, F. Justaud, L. Ouahab, T. Cauchy, J.-F. Halet, et C. Lapinte, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4628
[274] A. Vacher, F. Barrière, T. Roisnel, L. Piekara-Sady, et D. Lorcy, *Organometallics*, **2011**, *30*, 3570

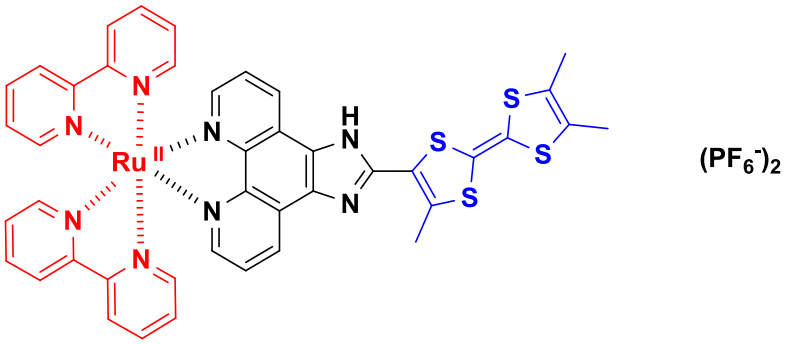


Figure 105 : *Dyade moléculaire à base de TTF (bleu) et du chromophore Ru(bpy)$_2$ (rouge) reliés par un relai électronique phénanthroline-imidazole (noir), Ru-TTF.*

Le ligand phénanthroline-imidazole-TTF (phen-Im-TTF), représenté dans la Figure 106, a également été synthétisé afin de servir de référence aux études.

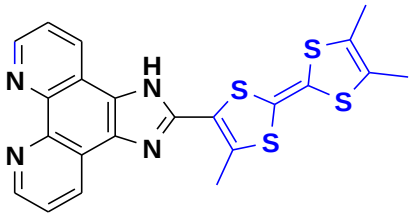


Figure 106 : *Ligand électro-actif phénanthroline-imidazole-TTF.*

Malheureusement la synthèse du complexe Ru-TTF ne s'est pas montrée concluante, en effet même si nous pensons avoir réussi à synthétiser ce complexe, il semble évident que la purification n'a pas été optimale. Les protocoles de synthèse ainsi que les caractérisations se trouvent en Annexe.

Toutefois, avant d'investir plus d'efforts dans cette synthèse, nous avons décidé de tester l'intérêt du complexe Ru-TTF pour l'expérience pompe-pompe-sonde nanoseconde développée à l'ISMO. En effet, nous avons pu voir avec les complexes de [(R$_2$bpy)$_2$Ru-phen-Im-Terpy Ru(bpy)X], que un des points les plus importants à remplir pour qu'un système puisse être étudié par cette technique, est que l'état fondamental ainsi que l'espèce de mono-séparation de charges et l'espèce de double séparation de charges présentent des signatures spectrales bien distinctes les unes des autres.
Pour cela, nous avons étudié le complexe Ru-TTF non pur par spectroélectrochimie.

d) Analyse par spectroscopie UV-visible du complexe Ru-TTF et du ligand phen-Im-TTF

La Figure 107 représente les spectres d'absorption UV-visible des solutions du complexe Ru-TTF ainsi que du ligand phen-Im-TTF mesurés dans l'acétonitrile.

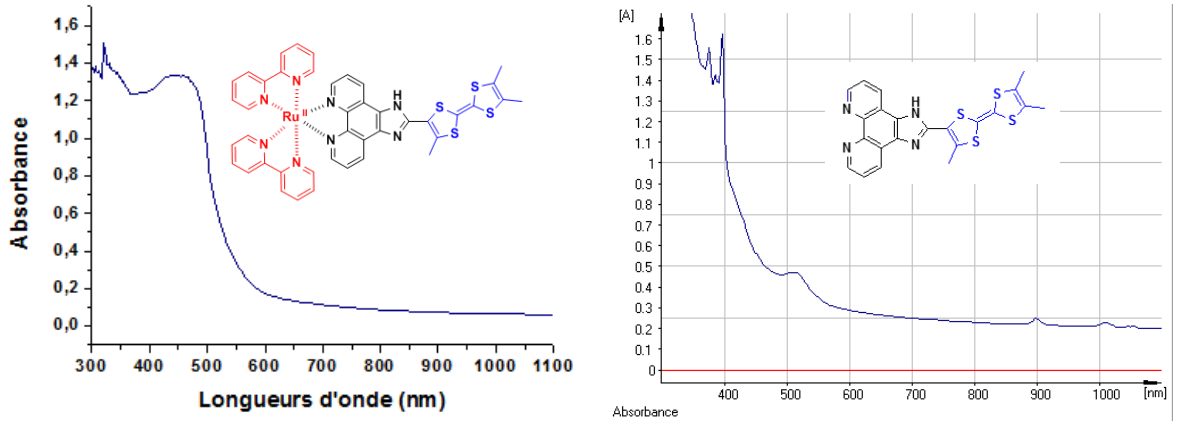


Figure 107 : *Spectres d'absorption électronique de solutions du complexe de Ru-TTF à 0,5 mM (gauche) et du ligand phen-Im-TTF (droite), dans l'acétonitrile.*

Le cœur triméthyl-TTF présente une transition intense aux longueurs d'onde 230 à 400 nm témoignant de transitions de spins π–π* autorisées. On retrouve cette bande d'absorption caractéristique pour le complexe Ru-TTF ainsi que pour le ligand phen-Im-TTF.
De plus, on peut voir que le complexe Ru-TTF présente une absorption maximale à 480 nm environ, résultant de la transition MLCT, transfert de charges du métal ruthénium vers le ligand phen-Im-TTF. Le spectre d'absorption du ligand phen-Im-TTF présente une bande d'absorption à 510 nm, caractéristique d'un transfert de charges intraligand (ILCT).[275]

e) Électrochimie du complexe Ru-TTF

Par la suite, les propriétés électrochimiques de notre complexe Ru-TTF ont été analysées par voltamétrie cyclique (Fig. 108) ainsi que par « differential pulse voltametry » DPV (Fig. A24). Ces analyses ont permis d'établir les différents potentiels d'oxydation de notre complexe Ru-TTF afin de réaliser des analyses spectroélectrochimiques.
La voltamétrie DPV permet de quantifier le nombre d'électrons mis en jeu à chacune des oxydations et d'appliquer des vitesses de balayage bien plus faibles que la voltamétrie cyclique, permettant une meilleure résolution des pics.
La Figure 108 représente les courbes de voltamétrie cyclique du complexe Ru-TTF.

[275] B. Chesneau, M. Hardouin-Lerouge, et P. Hudhomme, *Org. Lett.,* **2010**, 4868

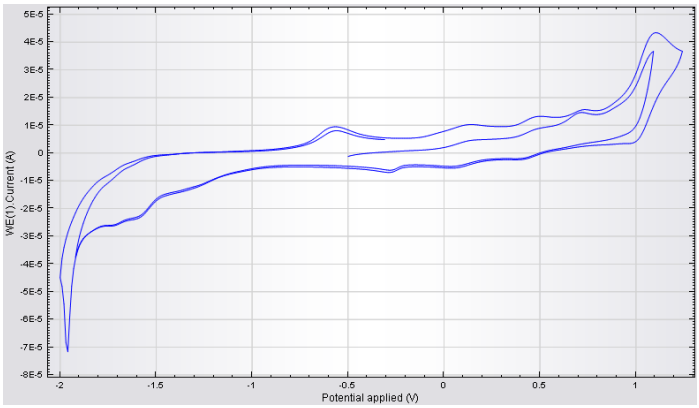


Figure 108 : *Voltamétrie cyclique du complexe Ru-TTF 0,5 mM dans ACN + 0,1 M $TBAPF_6$, de 0 V vers +1,5 V puis +1,5 V vers -2 V. Contre-électrode : Pt, électrode de référence : $Ag/AgNO_3$, électrode de travail : carbone vitreux.*

Les attributions proposées des potentiels d'oxydo-réduction se sont basées sur la littérature qui reporte les potentiels d'oxydation du TTF ainsi que les vagues d'oxydo-réduction du chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, et sont résumées dans le Tableau 7.

Attribution	Eox (V)	Ered (V)	ΔEp (mV)	$E_{1/2}$ (V)	Réversibilité	Nbre d'e-
1ère ox Bpy	-1,55					
2ère ox Bpy	-1,4					
1ère ox TTF	0,12	-0,27	390	-0,075	Quasi-réversible	1
2ème ox TTF	0,48	0,07	410	0,275	Quasi-réversible	1
1ère ox Imidazole	0,72	0,4	680	0,560	irréversible	1
2ème ox Im + Ru(II)/Ru(III)	1,1	1,0	100	1,05	Réversible	Plusieurs

Tableau 7 : *Potentiels des vagues d'oxydo-réduction du complexe Ru-TTF déterminés par CV et DPV (vs $Ag/AgNO_3$), ainsi que leurs attributions proposées et le nombre d'électron mis en jeu à chaque vague.*

La spectroélectrochimie nous a ensuite permis de mesurer le spectre d'absorption des différentes espèces oxydées de notre système, en lui appliquant un potentiel électrique donné afin de former chacune de ces espèces. Nous avons appliqué à la solution du complexe Ru-TTF, des potentiels permettant de se placer juste après chaque vague d'oxydation. L'évolution des spectres d'absorption est enregistrée par un spectrophotomètre UV-visible. Cela permet de caractériser les espèces chimiques à des potentiels précis, déterminés précédemment par voltamétrie.
Les évolutions temporelles de l'absorption du complexe ont été mesurées en appliquant un potentiel de 0,35 V et 0,65 V (vs $Ag/AgNO_3$) et sont représentées dans la Figure 109. Ces potentiels permettent de placer le système juste après chaque vague supposée d'oxydation du TTF.
Pour les analyses spectroélectrochimiques, la cuve échantillon n'est pas une cuve standard de 1 cm mais une cuve spéciale possédant deux zones, une de faible volume où a lieu l'électrolyse et une de grand volume servant de réservoir à solution.

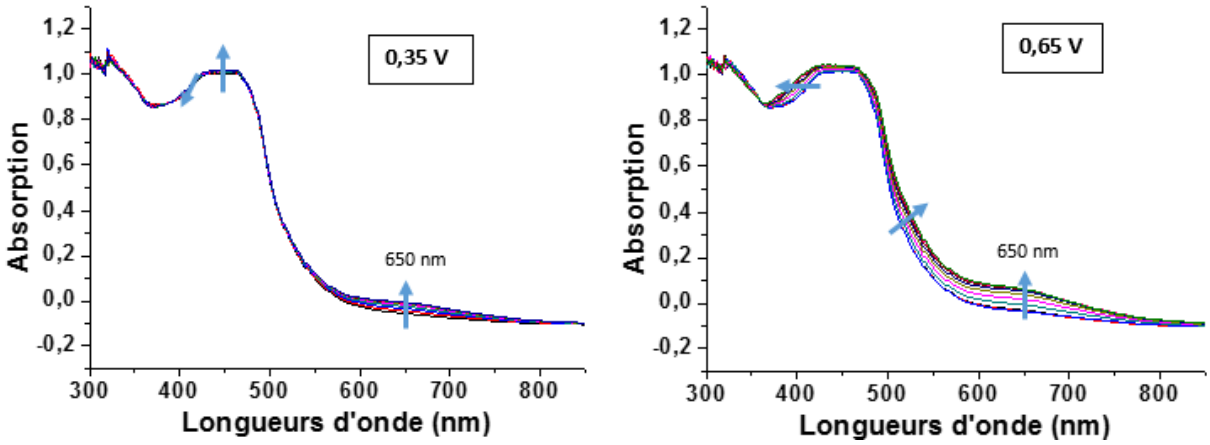


Figure 109 : *Chronoampérométries à 0,35 V (gauche) et 0,65 V (droite) du complexe Ru-TTF 0,5 mM dans l'acétonitrile avec 0,1 M $TBAPF_6$, mesurées sur 30 min. Contre-électrode : Pt, électrode de réf.: $Ag/AgNO_3$, électrode de travail : carbone vitreux.*

Nous pouvons voir qu'au potentiel 0,35 V (vs $Ag/AgNO_3$), une espèce absorbant à 650 nm se forme progressivement. Dans la région de la bande MLCT du ruthénium, on peut également constater une légère augmentation. Dans la littérature les mesures spectroélectrochimiques de dérivés TTF ont été reportées, établissant que le potentiel de formation du dérivé $TTF^{\bullet+}$ dans un complexe de ruthénium était de 0,29 V vs Fc^+/Fc, soit 0,377 V vs $Ag/AgNO_3$.[275]

Toutes ces informations semblent confirmer que le composé qui se forme au potentiel de 0,3 V (vs $Ag/AgNO_3$) est l'espèce résultant de l'oxydation à un électron de l'unité TTF, le complexe Ru- $TTF^{\bullet+}$.

Ensuite, au potentiel de 0,65 V (vs $Ag/AgNO_3$) l'absorption de la solution continue d'augmenter vers 650 nm, de manière plus prononcée, et la bande d'absorption MLCT à 460 nm s'élargit principalement du côté des longueurs d'onde de 500-550 nm. Cette évolution spectrale correspond à l'absorption du complexe juste après la vague que nous pensons être la seconde oxydation du cœur TTF, l'oxydation du $TTF^{\bullet+}$ en TTF^{2+}.

Ce spectre d'absorption électronique de l'espèce di-oxydée n'est que peu différent de celui enregistré au potentiel de 0,3 V (vs $Ag/AgNO_3$). Les espèces mono-oxydée et di-oxydée du TTF de notre complexe ne semblent pas présenter beaucoup de différences spectrales.

f) Conclusion

Dans cette partie nous avons démontré tout l'intérêt de la famille des tétrathiafulvalènes comme donneur de deux fois un électron, afin d'étudier les transferts de charge multiples dans des systèmes de type Donneur-Photosensibilisateur-Accepteur.

Les synthèses du complexe $[(bpy)_2Ru\text{-}phen\text{-}Im\text{-}(Me)_3TTF]$ $(PF_6^-)_2$ (Ru-TTF) ainsi que du ligand correspondant phen-Im-TTF, ont été tenté avec des résultats peu concluants quant à la pureté des échantillons.
Toutefois l'échantillon du complexe Ru-TTF a été analysé par électrochimie et chronoampérométrie. Ces études ont montré que les deux espèces oxydées du TTF dans le complexe Ru-TTF présentaient des caractéristiques spectrales trop similaires, ne permettant pas de les distinguer l'une de l'autre lors d'expériences d'absorption transitoire pompe-pompe-sonde. L'environnement du cœur TTF joue un grand rôle dans les propriétés d'absorption ainsi que les signatures électrochimiques de ce type de composé.
De plus, le complexe s'est révélé relativement instable et s'est dégradé progressivement au cours des analyses électrochimiques. Ceci est dû à l'irréversibilité de l'oxydation de l'imidazole, ainsi qu'à l'aptitude des unités $TTF^{\bullet+}$ à polymériser ou à former des dimères en solution, via des ponts disulfures.

Ainsi, le complexe Ru-TTF en l'état ne semble pas présenter les prérequis nécessaires à la mesure de l'absorption transitoire par le montage de double pompe-probe nanoseconde mis en place à l'ISMO. Nous avons donc décidé de ne pas investir plus d'effort ni de temps dans sa synthèse et de laisser ce projet de côté pour l'instant.

Néanmoins, la piste du TTF comme donneur de deux fois un électron dans une dyade moléculaire reste intéressante. Le challenge va consister en designer un complexe associant un chromophore à une unité TTF, qui possèderait les propriétés adéquates, c'est à-dire ayant des signatures spectrales bien identifiables et uniques pour chacun des trois états (état fondamental, espèces de première et de double séparations de charges).

4) Etude du système Ru-NDI : dyade chromophore – accepteur d'électrons

Dans cette partie, nous avons choisi une dyade moléculaire contenant une unité naphtalène-diimide (NDI) liée à un chromophore $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ afin d'étudier les étapes élémentaires menant à l'accumulation de deux séparations de charges photo-induites. Le NDI peut jouer le rôle de réservoir réversible pour deux électrons,[276] et a été lié via un groupement triazole (chimie « Click ») au chromophore. La synthèse et la caractérisation de cette dyade moléculaire, ci-après dénommée Ru-NDI et représentée dans la Figure 110, ont été publiées précédemment par mon groupe.[277]

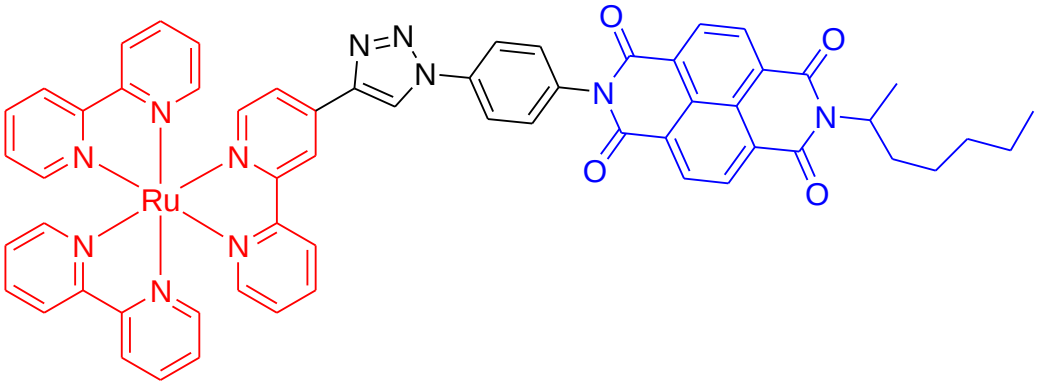


Figure 110 : *Structure moléculaire de la dyade Ru-NDI*

a) Pourquoi le NDI ?

Les diimides aromatiques (ADI), en particulier le naphtalène-diimide (NDI) et le perylène-diimide (PDI),[278] font partie des composants les plus étudiés pour la synthèse de matériaux semi-conducteurs dans les domaines des transistors organiques (OFETs), des diodes organiques (OLEDs), et des cellules solaires à colorants (OSCs).[279,280,281,282,283,284]
Ces composés possèdent des propriétés telles que d'être facilement réductibles, une bonne mobilité de charges, de très bonnes stabilités thermiques et de forts coefficients d'extinction molaires. Le naphtalène-diimide, NDI peut être réduit en deux étapes mono-électroniques, formant tout d'abord le radical anionique $NDI^{\bullet -}$, puis le composé dianionique NDI^{2-}.[276,285]

Dans cette étude, nous avons préféré le NDI au PDI car le PDI présente une structure carbonnée conjuguée plus étendue, abaissant ainsi le niveau de sa LUMO (orbitale moléculaire la plus basse en énergie non-occupée électroniquement). Une position de LUMO plus stabilisée aurait pour conséquence de rapprocher les niveaux de la LUMO du PDI et de la LUMO du chromophore excité et donc d'augmenter un

[276] S. V. Bhosale, C. H. Jani, et S. J. Langford, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 331
[277] A. Baron, C. Herrero, A. Quaranta, M.-F. Charlot, W. Leibl, B. Vauzeilles, et A. Aukauloo, *Chem. Comm.*, **2011**, *47*, 11011
[278] R. O. Marcon et S. Brochsztain, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 1747
[279] C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Mullen, J. D. MacKenzie, C. Silva, et R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 437
[280] A. L. Briseno, S. C. B. ManNsfeld, C. Reese, J. M. Hancock, Y. Xiong, S. A. Jenekhe, Z. Bao, et Y. Xia, *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 2847
[281] S. Wang, W. Pisula, et K. Mullen, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 24827
[282] T. Earmme, Y. Hwang, N. M. Murari, S. Subramaniyan, et S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 14960
[283] L. J. Rozanski, E. Castaldelli, F. L. M. Sam, C. A. Mills, G. J. Demets, et S. R. P. Silva, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 3347
[284] Y. Lin, Y. Wang, J. Wang, J. Hou, Y. Li, D. Zhu, et X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 5137
[285] A. S. Lukas, S. E. Miller, et M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 931

possible transfert d'énergie du chromophore excité Ru(II)* vers l'unité PDI. L'accroissement de ce processus délétère diminuerait *in fine* le rendement de formation de l'espèce de double séparation de charges.

De multiples raisons nous ont fait penser que l'unité NDI pouvait être un bon candidat pour sonder l'accumulation de charges lors d'excitations mono-photoniques nanosecondes séquentielles dans des dyades moléculaires, et pouvait représenter un mime intéressant de l'accepteur d'électrons du Photosystème II, la plastoquinone.
La première de ces raisons, est que les espèces issues de la simple et de la double réduction du NDI sont toutes deux thermodynamiquement accessibles à partir de l'état réduit du chromophore, le Ru^{I}, même si une chute non négligeable de la force motrice est observée entre les deux (ΔG_1= -670 meV pour le couple $NDI/NDI^{\bullet -}$ versus ΔG_2= -320 meV pour le couple $NDI^{\bullet -}/NDI^{2-}$; Fig. 111 gauche).
La seconde raison, est que les trois espèces, le NDI ainsi que les deux espèces réduites à un ($NDI^{\bullet -}$) et deux électrons (NDI^{2-}) ont des caractéristiques spectrales distinctes et de grands coefficients d'extinction molaires. Nous avons vu que c'était ce point qui rendait l'analyse difficile avec les autres complexes étudiés.
En effet, comme nous pouvons le voir dans la Figure 111 droite, le composé NDI (trait plein) absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm (ε~ 15000 M^{-1} cm^{-1}), alors que le $NDI^{\bullet -}$ (gros pointillés) présente un pic d'absorption intense (ε~ 26000 M^{-1} cm^{-1}) à environ 485 nm accompagné d'absorption plus faibles à environ 510 et 620 nm. Quant au NDI^{2-} (petits pointillés), il est caractérisé par un pic d'absorption centré à 400 nm (ε~ 20000 M^{-1} cm^{-1}).[286]

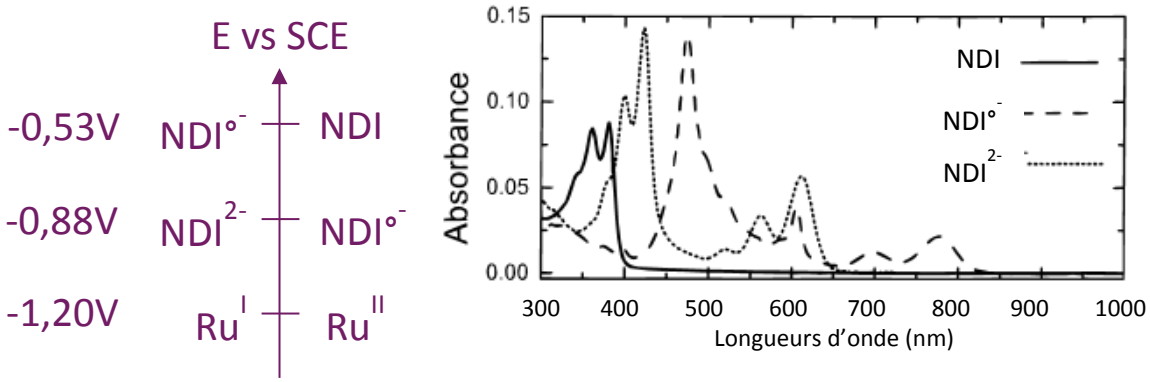


Figure 111 : *(gauche) Potentiels d'oxydo-réduction des couples mis en jeu ; (droite) Spectres d'absorption d'analogues de NDI (trait plein), $NDI^{\bullet -}$ (gros pointillés) et NDI^{2-} (petits pointillés), dans le DMF + 0,1 M $TBAPF_6$ (tirées de [286]).*

b) Séparation de charges photo-induite dans des systèmes de type Ru-ADI : état de l'art

La première séparation de charges photo-induite dans cette dyade moléculaire a été reportée par notre équipe.[287] L'expérience d'absorption transitoire a permis de caractériser les transferts électroniques qui ont lieu dans le complexe Ru-NDI lors d'une seule excitation lumineuse nanoseconde à 460 nm, menant à l'espèce de première séparation de charges.

Plus récemment, une collaboration entre les groupes de Martinho et Carlos a permis d'étudier le complexe $[Ru(II)(phen)_2(pPDIp)]^{2+}$,[288] dont la structure est représentée dans la Figure 112. Le pPDIp est le ligand symétrique phénanthroline–perylène–phénanthroline.

[286] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, et M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A,* **2000**, *104*, 6545
[287] A. Baron, C. Herrero, A. Quaranta, M.-F. Charlot, W. Leibl, B. Vauzeilles, et A. Aukauloo, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 5985
[288] E. R. dos Santos, J. Pina, T. Venancio, C. Serpa, J. M. G. Martinho, et R. Maria Carlos, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 22831

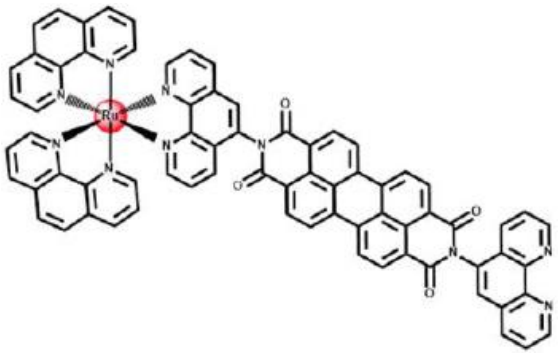


Figure 112 : *Structure du complexe [Ru(II) $(phen)_2$ (pPDIp)]$^{2+}$ (tirée de [288]).*

L'espèce de séparation de charges [Ru(III) $(phen)_2(pPDIp^{\bullet-})$] a été détecté par absorption transitoire optique après une excitation photonique au choix de la partie chromophore ou de la partie pPDIp. Cette espèce Ru(III) a ensuite été réduite par un donneur d'électrons sacrificiel, la triéthylamine, afin de former l'espèce [Ru(II) $(phen)_2(pPDIp^{\bullet-})$].[288] Un changement de couleur de la solution, indiquant la transformation de l'espèce de première séparation de charges en la forme doublement réduite [Ru(II) $(phen)_2(pPDIp^{2-})$], a pu être observé en irradiant de manière continue la partie ($pPDIp^{\bullet-}$). Malheureusement, la formation par photo-induction nanoseconde de l'espèce de double séparation de charges, [Ru(II) $(phen)_2(pPDIp^{2-})$] n'a pas pu être démontrée par spectroscopie d'absorption transitoire.

En ce qui concerne les NDI, nous avons déjà abordé dans la partie bibliographie de ce chapitre le travail de l'équipe de Wenger sur une triade comportant deux chromophores [Ru(II) $(bpy)_3$] et une unité NDI (Fig. 89).[213] La forme doublement réduite du NDI, le Ru-NDI^{2-}, a été obtenue en irradiant de manière continue le composé. Lorsque le système a été étudié par absorption transitoire, en remplaçant l'irradiation continue par une excitation lumineuse nanoseconde et le donneur d'électrons irréversible par une espèce réversible, la détection de l'espèce doublement réduite NDI^{2-} n'a pas été possible.

Le caractère de donneur d'électrons du radical anionique excité, $NDI^{\bullet-}$*, a été également étudié par plusieurs groupe.[289] En effet, l'excitation photonique du radical anionique de naphthalène-1,4,5,8-tetracarboxydiimide en $NDI^{\circ-}$*, permet d'initier des transferts électroniques qui ont été caractérisés par la technique d'absorption transitoire par l'équipe de Wasielewski.[285, 286,290,291] Les caractérisations des espèces et des mécanismes mis en jeu lors de ces transferts électroniques à partir du $NDI^{\bullet-}$*, ont été établies en détails en utilisant un laser pompe femtoseconde sur des dyades moléculaires comportant un ou plusieurs ADI.[292,293]

Le fait que la sous-unité $NDI^{\bullet-}$ puisse être excitée, engendrant des transferts électroniques, sera pris en compte et quantifié dans notre étude.[294]

[289] C. Lu, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, et T. Majima, *J. Phys. Chem. C,* **2017**, *121*, 4558
[290] M. P. Debreczeny, W. A. Svec, E. M. Marsh, et M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc*., **1996**, *118*, 8174
[291] A. S. Lukas, P. J. Bushard, et M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc*., **2001**, *123*, 2440
[292] M. Fujitsuka, S. S. Kim, C. Lu, S. Tojo, et T. J. Majima, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 7275
[293] M. Fujitsuka, T. Ohsaka, et T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2015**, *17*, 31030
[294] S. Mendes Marinho, M.-H. Ha-Thi, V.-T. Pham, A. Quaranta, T. Pino, C. Lefumeux, T. Chamaillé, W. Leibl et A. Aukauloo, *Angew. Chem., Int. Ed.,* **2017**, 56, *50*, 15936-15940

c) Caractérisation par absorption transitoire double pompe-sonde nanoseconde de l'accumulation de deux séparations de charges photo-induites séquentiellement dans le système Ru-NDI/ascorbate

Il est important de signaler que cette étude a été menée en présence d'un donneur d'électrons réversible, l'ascorbate de sodium.[294] La réversibilité des transferts électroniques dans notre étude permet de positionner notre système comme un modèle biomimétique de la partie acceptrice d'électrons du PSII, où tous les processus de transferts de charges sont réversibles.

La Figure 113 représente le spectre d'absorption UV-visible du complexe Ru-NDI à l'état fondamental. On peut voir la contribution de la bande d'absorption du chromophore à 460 nm ainsi que la bande d'absorption de l'unité NDI vers 380 nm.

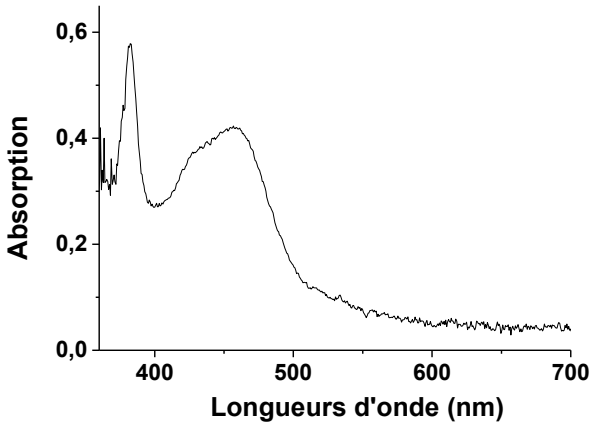


Figure 113 : *Absorption UV-visible du complexe Ru-NDI en solution 50/50 acétonitrile/H_2O en présence de 100 mM d'ascorbate de sodium.*

L'Équation 15 nous a permis de calculer la concentration des espèces d'intérêt, dénommée [espèce], à partir de leur absorption transitoire caractéristique et de leurs coefficients d'extinction molaire ε à la longueur d'onde λ où seule l'espèce d'intérêt absorbe:

$$[espèce] = \Delta A_{\lambda\ nm} / (\varepsilon_{espèce} . l)$$

Équation 15 : *Loi de Beer-Lambert appliquée aux espèces transitoires*

Etude de la première séparation de charges par absorption transitoire pompe-sonde nanoseconde

- Sans donneur d'électrons

Afin d'étudier le premier processus qui est l'excitation du chromophore, une solution contenant 22 µM du complexe Ru-NDI dans un mélange 50/50 d'eau/acétonitrile, a été excitée à 460 nm par un laser nanoseconde (1er laser pompe à 10 Hz et de puissance ~4,5 mJ/cm^2 par impulsion). L'absence d'accepteur d'électrons va permettre de caractériser l'espèce excitée issue de l'absorption lumineuse par le système à 460 nm ainsi que les processus de désexcitation de cette espèce. Les cinétiques d'absorption différentielle dans la Figure 114, permettent de déterminer la valeur du blanchiment du signal de l'espèce Ru-NDI à 450 nm, soit ΔA_{450}= -0,11. Cela permet de calculer que 9,7 µM de l'espèce excitée du chromophore, Ru*-NDI, ont été formés (en utilisant $\Delta\varepsilon_{450}$ = -11300 M^{-1} cm^{-1} pour cette espèce).[289] Cela correspond à 44 % de la population de l'état fondamental dont le chromophore a été excité par l'excitation laser « pompe » nanoseconde.

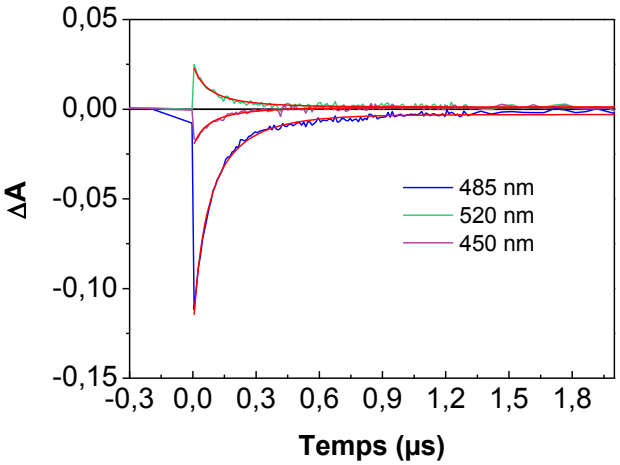


Figure 114 : *Cinétiques d'absorption transitoire à des longueurs d'onde sélectionnées à l'échelle de 2 µs, pour le Ru-NDI dans une solution acétonitrile/H_2O (50/50) dégazée à l'argon, λexcitation= 460 nm, A solution (460 nm) = 0,3. Energie du laser= 4,5mJ (10 Hz). Modélisations des cinétiques superposées en rouge.*

Dans les conditions expérimentales utilisées pour l'expérience de pompe-pompe-sonde, ~4,5 mJ/pulse de 10 Hz, la durée de vie de l'état excité Ru*-NDI n'est pas mono-exponentielle. En effet les modélisations des cinétiques ont permis d'établir que la décroissance de l'état excité du chromophore était composée de deux constantes de vitesse valant 4,5 .10^6 s^{-1} et 1,07 .10^7 s^{-1}, correspondant à des temps de vie de 220 ±10 ns et 90 ±5 ns, respectivement. Ces deux valeurs de décroissance de l'état excité du chromophore, l'espèce Ru^{II}* chrom, correspondent à deux processus de désexcitation du chromophore excité, l'émission radiative à la longueur d'onde de 610 nm vers l'état fondamental du chromophore et à un probable processus de transfert énergétique du Ru^{II}* chrom vers la sous-unité NDI.

Il est important de noter qu'aucune formation de Ru-NDI$^{\bullet-}$ n'a été observée à 484 nm en absence du donneur d'électrons, l'ascorbate de sodium. L'occurrence d'un transfert de charges intramoléculaire photo-induit permettant de former l'espèce Ru^{III}-NDI$^{\bullet-}$ à partir de l'espèce Ru^{II}* peut donc être exclue.

- En présence du donneur d'électrons réversible

La même expérience a été réalisée en présence de 100 mM d'ascorbate de sodium, jouant le rôle de donneur d'électrons réversible.[295, 296] Le complexe Ru-NDI n'étant pas soluble dans l'eau, et l'ascorbate de sodium n'étant pas soluble dans l'acétonitrile ; plusieurs concentrations d'ascorbate et d'eau ont été testées pour permettre à la fois une bonne solubilité de l'ascorbate de sodium et du Ru-NDI en solution, et que la formation du premier état de séparation de charges Ru-NDI$^{\bullet-}$ soit maximisée et puisse être observée. L'apparition d'une absorption intense à 484 nm ±5 nm a pu être observée, avec une montée de 26 ±5 ns, suivie d'une croissance plus lente de 5,1 ±0,5 µs (Fig. 115). Cette bande d'absorption est caractéristique de la formation de l'espèce NDI$^{\bullet-}$.

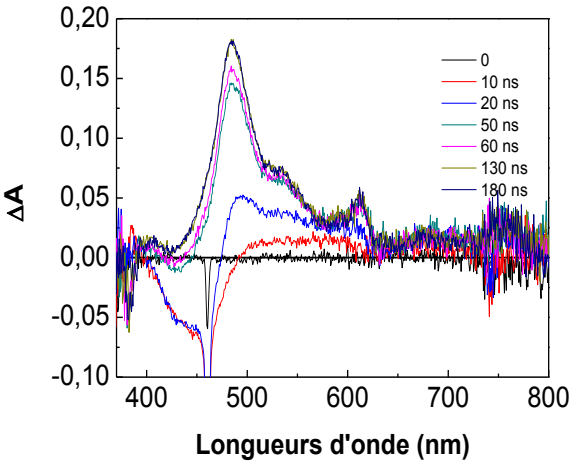


Figure 115 : *Spectres d'absorption transitoire du Ru-NDI en présence de 100 mM d'ascorbate de sodium dans une solution acétonitrile/H_2O (50/50) dégazée à l'argon. λexcitation= 460 nm, A solution (460 nm) = 0,3. Energie du laser= 4,5mJ (10 Hz). Les délais avec l'impulsion laser nanoseconde sont donnés dans la légende.*

La Figure 116 représente les cinétiques à différentes longueurs d'onde qui ont été calculées à partir des spectres d'absorption transitoire du complexe Ru-NDI de la Figure 115. Les valeurs d'incertitude des mesures viennent de la résolution du balayage temporel aux ordres de grandeur des cinétiques. En effet l'incrémentation des mesures n'est pas la même sur toute l'expérience et cela nous permet de choisir le pas temporel entre chaque mesure, afin d'avoir un maximum d'informations tout en évitant la dégradation du complexe par trop d'excitations répétées.

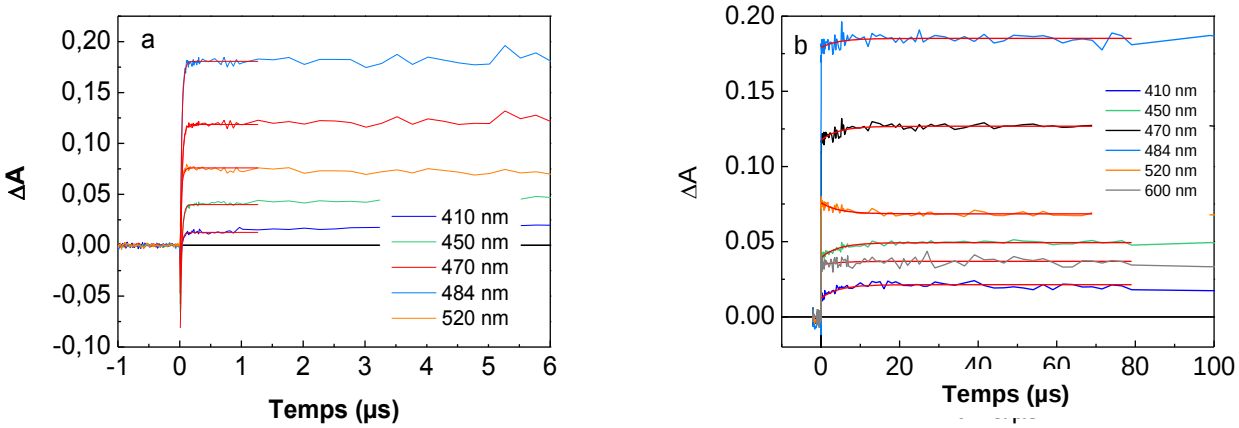


Figure 116 : *Cinétiques d'absorption transitoire à des longueurs d'onde sélectionnées du Ru-NDI en présence de 100 mM d'ascorbate aux temps a) courts et b) longs dans une solution acétonitrile/H_2O (50/50) dégazée à l'argon, λexcitation= 460 nm, A solution (460 nm) = 0,3. Energie du laser= 4,5 mJ (10 Hz). Modélisations des cinétiques superposées en rouge.*

[295] E. R. Ball, *J. Biol. Chem.* **1937**, *118*, 219
[296] C. Creutz, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 4449

En modélisant la cinétique d'absorption transitoire à 484 nm après une excitation photonique laser nanoseconde à 460 nm, il a été possible de déterminer que la partie rapide de la formation de $NDI^{\bullet-}$ avait lieu avec une constante de vitesse apparente k_{app1} = 3,8 ±0,6 .10^7 s^{-1} (Fig. 116). Cette constante de vitesse apparente résulte de la contribution de la diffusion du donneur dans le solvant k_d, qui est bien plus lente que la constante de vitesse du transfert électronique intramoléculaire k_{iet}. En effet, le donneur d'électron doit diffuser jusqu'au Ru^{II}*-NDI pour permettre de réduire le chromophore excité en l'espèce Ru^{I}.
Les deux phases observées de formation du signal à 484 nm, ont été modélisées globalement et les spectres DADS (Decay Associated Différence Spectra) respectifs sont illustrés dans la Figure 117. Les spectres DADS permettent d'extraire le spectre d'absorption transitoire d'une espèce ayant une phase de formation ou de déclin donnée (A_n).

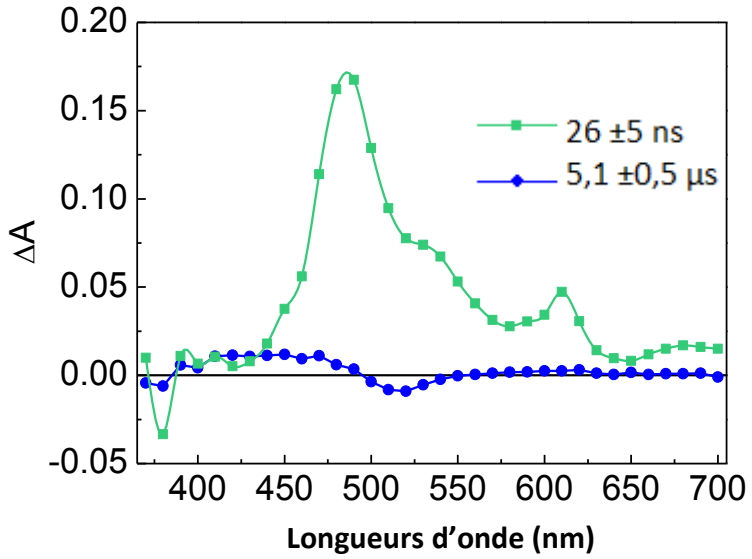


Figure 117 : *Spectres différentiels DADS associés à la formation de l'espèce Ru-$NDI^{\bullet-}$: A_0 en vert est le spectre obtenu après la phase rapide de formation de 26 ±5 ns, -A_1 en bleu sont les changements spectraux dus à la seconde phase de formation de 5,1 ±0,5 µs.*

La vitesse apparente de la seconde phase k_{app2} vaut 1,9 .10^5 s^{-1}, et les changements spectraux associés (-A_1 – courbe bleue) correspondent à la perte de l'espèce Ru^{I} et la formation de $NDI^{\bullet-}$ par transfert électronique bimoléculaire entre une molécule Ru^{I}-NDI et une molécule Ru^{II}-NDI à l'état fondamental. Une constante de vitesse k_{bim} valant 1,6 .10^{10} M^{-1} s^{-1} a pu être extraite pour cette réaction bimoléculaire. La valeur correspond à une réaction contrôlée par la diffusion (k_d ~10^{10} M^{-1} s^{-1}).
Les changements spectraux associés à la seconde phase de formation du Ru-$NDI^{\bullet-}$ ont été évalués à 600 nm où l'espèce Ru^{I} ne contribue pas à l'absorption (Fig. 118). Cela a permis d'établir que cette seconde formation bimoléculaire ne comptait que pour ~ 0,5 % de la montée du signal du $NDI^{\bullet-}$.

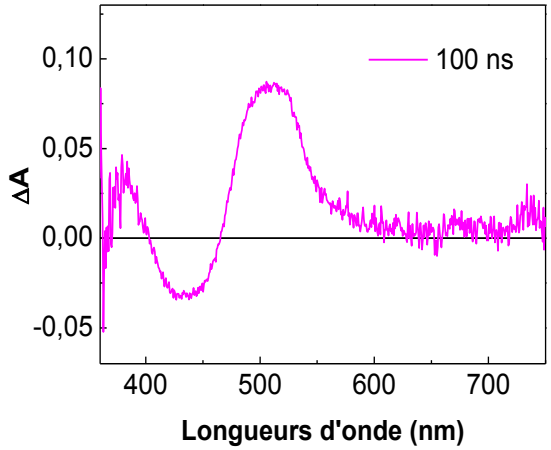


Figure 118 : *Spectre d'absorption transitoire à 100 ns du composé $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ en présence de 100 mM d'ascorbate, correspondant au spectre d'absorption transitoire de l'espèce Ru^{I}. λexcitation= 460 nm, A solution (460 nm) = 0,3. Energie du laser= 4,5mJ (10 Hz).*

L'absorption transitoire maximale à 484 nm vaut 0,186, ce qui correspond à la formation de 7,2 µM de Ru-$NDI^{\bullet-}$ ($\Delta\varepsilon_{486}$ du $NDI^{\bullet-}$ = 26000 M^{-1} cm^{-1}).[286] Cela représente 74 % de l'espèce excitée Ru^{II}*-NDI. La recombinaison de l'espèce de première séparation de charges a lieu selon une constante de vitesse du second ordre, k_{rec} = 5,9 ±0,1 .10^7 M^{-1} s^{-1}, ce qui correspond à une décroissance en 2,40 ±0,04 ms.

Ainsi, après une première excitation photonique, environ 33 % des molécules Ru-NDI en solution ont été transformées en l'espèce de première séparation de charges $(Asc)_{ox}$-Ru-$NDI^{\bullet-}$, notée Ru-$NDI^{\bullet-}$. Ces 33 % ont été calculés en multipliant le rendement d'excitation photonique du chromophore (44 %), Ru^{II} en Ru^{II}*, avec le rendement de la transformation de l'espèce excitée en l'espèce de première séparation de charges (74 %), Ru^{II}*-NDI en Ru^{II}-$NDI^{\bullet-}$.

L'ensemble des résultats pour cette première excitation photonique à 460 nm du système ascorbate/Ru-NDI, ont été résumés dans la Figure 119 suivante.

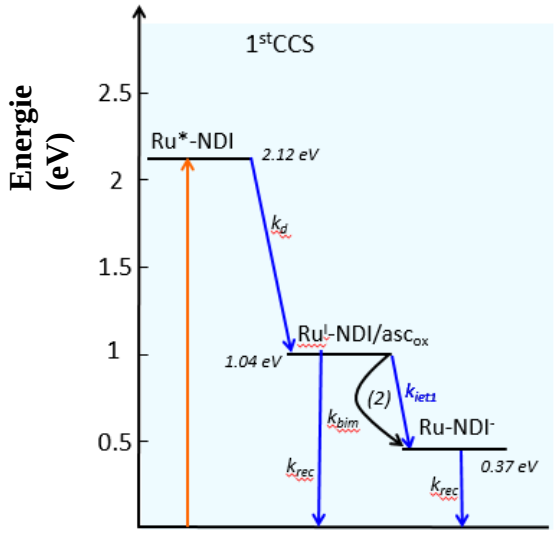


Figure 119 : *Diagramme énergétique associé aux réactions qui ont lieu lors d'une excitation photonique simple. Flèche orange : excitation photonique laser nanoseconde à 460 nm ; k_{rec} : mécanismes de désexcitation vers l'état fondamental ; k_d, k_{bim} et k_{iet1} : processus productifs. En noir : énergies en eV.*

Etude de la seconde séparation de charges par absorption transitoire pompe-pompe-sonde nanoseconde

Afin d'étudier les processus de transferts électroniques multiples lors de la seconde séparation de charges photo-induite, le complexe Ru-NDI en solution a été soumis à une double excitation photonique par deux impulsions lasers nanosecondes à 460 nm (~4,5 mJ par impulsion). Ces deux excitations sont séparées temporellement de 1 µs, temps au cours duquel le premier état de séparation de charges a eu le temps de se former. Le second laser va donc exciter un système composé en partie de molécules à l'état de première séparation de charges, Ru-NDI$^{\bullet-}$, et des molécules restées à l'état fondamental, Ru-NDI.

La Figure 120 compare les spectres d'absorption transitoire du Ru-NDI / asc normalisés à 30 µs après une mono-excitation photonique nanoseconde à 460 nm du système (pointillés rouges) et obtenu par l'expérience d'absorption transitoire « pompe-pompe-sonde » mettant en jeu deux excitations photoniques nanosecondes à 460 nm séquentielles séparées de 1 µs en mode 20 Hz (tracé noir). Le mode 20 Hz permet de voir uniquement l'effet de la seconde excitation laser « pompe » sur le système résultant d'une première excitation photonique.

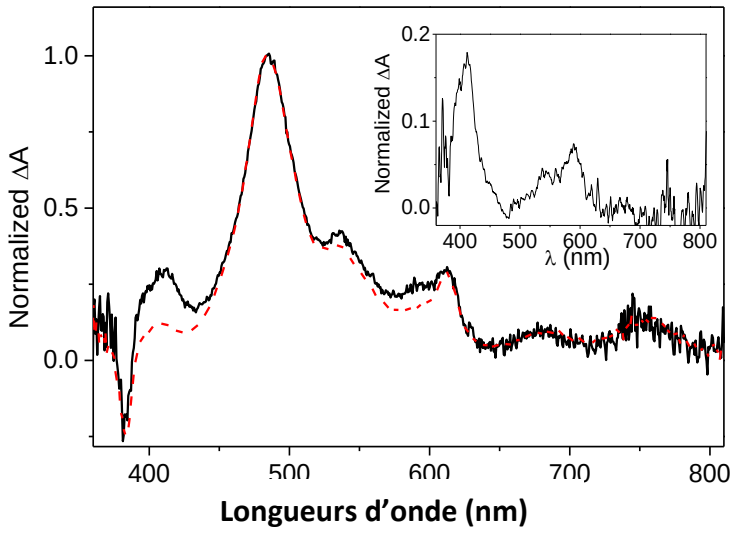


Figure 120 : *Spectres d'absorption transitoire normalisés du Ru-NDI dans une solution acétonitrile/H_2O 50/50 en présence de 100 mM d'ascorbate de sodium, obtenus 30 µs après excitation à 460 nm en simple « pompe » (pointillés rouges) et en double « pompes » mode 20 Hz par deux impulsions nanosecondes séparées de 1 µs (noir). Encadré: Différence entre les courbes de double et simple excitations photoniques nanosecondes, correspondant au spectre d'absorption de l'espèce doublement réduite NDI^{2-}.*

Nous pouvons remarquer que les deux spectres sont relativement similaires. Cela est dû au fait que le second laser « pompe » excite à la fois les molécules cibles produites lors de la première excitation « pompe », l'espèce de première séparation de charges Ru-NDI$^{\bullet-}$ (33 % de la population totale), mais aussi les complexes Ru-NDI à l'état fondamental qui n'ont pas été transformés lors du premier laser pompe, ce qui constitue 67 %, soit la majorité de la solution.

Toutefois, le spectre d'absorption différentielle obtenue par double excitation photonique en mode 20 Hz du système (courbe noire) contient, en dehors de la bande majoritaire à 484 nm issue du Ru-NDI$^{\bullet-}$, de nouvelles absorptions caractéristiques à 410 et 600 nm. Ces nouvelles bandes d'absorptions peuvent être attribuées à l'espèce de double séparation de charges Ru-NDI^{2-}, dans laquelle deux électrons ont été accumulés sur l'unité NDI. Ces bandes d'absorption à 410 et 600 nm sont plus clairement identifiables dans l'encadré de la Figure 120, qui correspond à la différence entre les courbes normalisées de simple et double excitation photonique nanoseconde à 460 nm.

Ce spectre de différence est en parfait accord avec le spectre de l'espèce doublement réduite NDI^{2-} qui a été précédemment reporté par Wasielewski.[286]

Les cinétiques d'absorption transitoire enregistrées à différentes longueurs d'onde ont été Reconstruites et sont présentées dans la Figure 121.

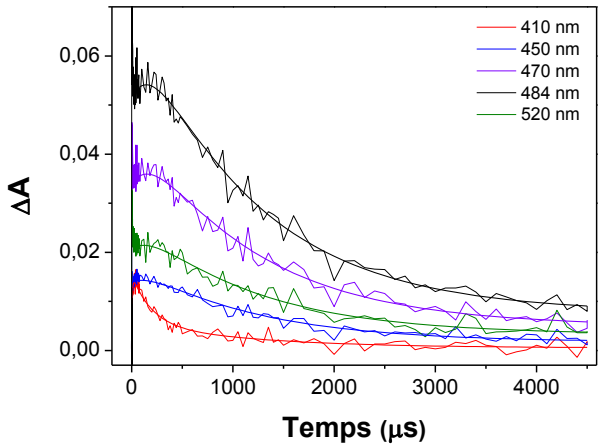


Figure 121 : *Cinétiques d'absorption transitoire aux longueurs d'onde sélectionnées à l'échelle de 4,5 ms, du Ru-NDI après deux excitations photoniques nanosecondes à 460 nm séparées de 1 µs en mode 20 Hz (première « pompe » à 20 Hz, deuxième « pompe » à 10 Hz) en présence de 100 mM d'ascorbate de sodium. Energie des lasers= 4,5 mJ par impulsion. Modélisations des cinétiques superposées.*

Les cinétiques à 484 ±5 nm et 410 ±5 nm correspondent aux maximums d'absorption des espèces $Ru\text{-}NDI^{\bullet-}$ et $Ru\text{-}NDI^{2-}$ respectivement. La Figure 122 représente les cinétiques d'absorption transitoire pour chacune de ces deux espèces, à 484 nm pour $Ru\text{-}NDI^{\bullet-}$ et 410 nm pour $Ru\text{-}NDI^{2-}$. Une bonne correspondance entre les modélisations globales et les courbes de cinétiques a été obtenue en utilisant des fonctions triexponentielles avec des constantes de temps de 7,7 ±0,8 ; 190 ±10 et 1200 ±90 µs. Aux temps courts (Fig. 122 a), un temps de décroissance du $Ru\text{-}NDI^{\bullet-}$ et un temps de croissance du $Ru\text{-}NDI^{2-}$ de même durée de vie valant 7,7 µs ont été observé aux longueurs d'onde d'absorption correspondantes.

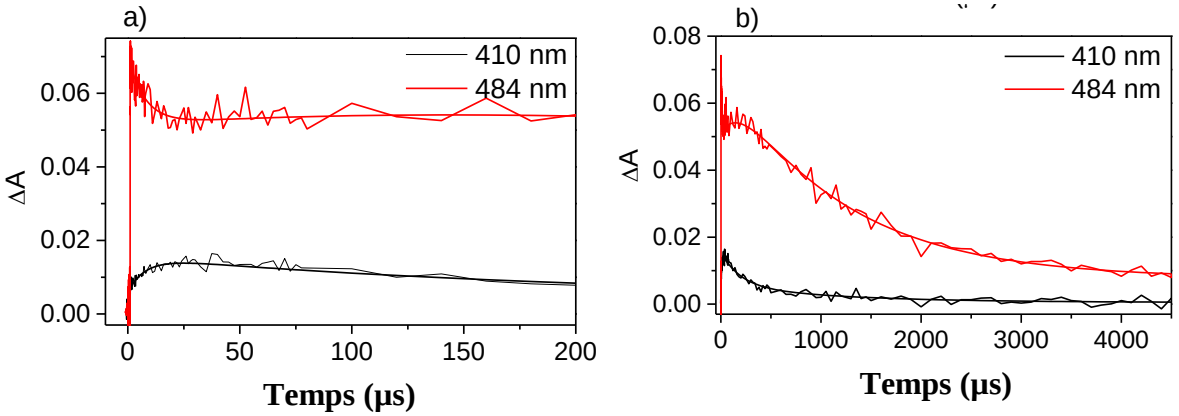


Figure 122 : *Cinétiques d'absorption transitoire à 410 et 484 nm du Ru-NDI après deux excitations à 460 nm séparées de 1 µs en présence de 100 mM d'ascorbate de sodium aux temps a) courts et b) longs. Modélisations des cinétiques supersposées.*

Aux temps plus longs, l'état $Ru\text{-}NDI^{2-}$ disparait avec une durée de vie de 190 µs comme on peut le voir sur la cinétique d'absorption transitoire à 410 nm dans la Figure 122 b. La même constante de vitesse de montée a été obtenue à 484 nm, indiquant une repopulation de l'état $Ru\text{-}NDI^{\bullet-}$ à partir de l'état $Ru\text{-}NDI^{2-}$.

Le spectre DADS associé à cette durée de vie de 7,7 µs, courbe noire dans la Figure 123, correspond à la perte de l'espèce Ru-NDI$^{\bullet-}$ (absorption positive à 484 nm), et à la formation de l'espèce Ru-NDI^{2-} (absorption négative à 410 nm).

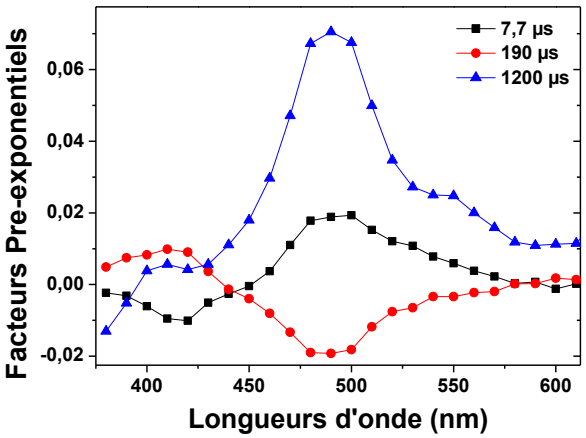


Figure 123 : *Spectres différentiels DADS associés aux cinétiques d'absorption transitoire du Ru-NDI après deux excitations photoniques nanosecondes à 460 nm séparées de 1 µs en présence de 100 mM. Les courbes noire, rouge et bleue correspondent respectivement aux temps de vie de 7,7 ; 190 et 1200 µs.*

Ces observations et valeurs de temps de vie identiques confirment la transformation de l'espèce de simple séparation de charges Ru-NDI$^{\bullet-}$ en l'espèce de double séparation de charges Ru-NDI^{2-}, selon un temps de vie de 7,7 µs.
L'étape de seconde accumulation électronique a une constante de temps de 7,7 µs qui est plus élevée que celle pour la première étape de séparation de charges. Cela peut être expliqué par une force motrice plus faible qui ralentie les processus menant à la deuxième accumulation de charge. En effet, en se basant sur les valeurs de potentiels standards correspondant (Fig. 111 gauche), une force motrice de 320 meV a été calculée pour la seconde séparation de charges ; alors que pour la première séparation de charges, la force motrice vaut 670 meV, ce qui fait une différence de 350 meV.[277]

L'enthalpie libre d'activation d'une réaction comprend trois paramètres, la répulsion Coulombique due à l'accumulation de charges sur une même unité, l'enthalpie libre de réorganisation spatiale et l'enthalpie libre de réorganisation de la couche de solvatation.[297] Ainsi ces trois aspects peuvent participer à la diminution de la vitesse des transferts électroniques mis en jeu lors de la seconde séparation de charges dans notre système Ru-NDI / asc.

Une constante de vitesse apparente k_{app2} = 1,3 ±0,2 .10^{5} s^{-1} a été estimée pour la formation de l'espèce doublement réduite Ru^{II}-NDI^{2-} à partir de l'espèce Ru^{I}-NDI$^{\bullet-}$.

La cinétique d'absorption transitoire à 484 ±5 nm illustrée dans la Figure 124, permet de déterminer que la concentration de Ru-NDI$^{\bullet-}$, et donc de l'ascorbate oxydé valent 12 µM après la double excitation photonique nanoseconde, étant donné que ΔA_{484}= 0,31 et que ε= 26000 M^{-1} cm^{-1}. Cela permet de calculer que la constante de décroissance de l'espèce de double séparation de charges Ru-NDI^{2-} vaut k_{rec3} = 4,4 ±0,3 .10^{8} M^{-1} s^{-1} (Fig. 126).

[297] Photophysique et photochimie: Des fondements aux applications, par Jacques Delaire, Jonathan Piard, Rachel Méallet-Renault, et Gilles Clavier, **2017**, Edition Edp Sciences.

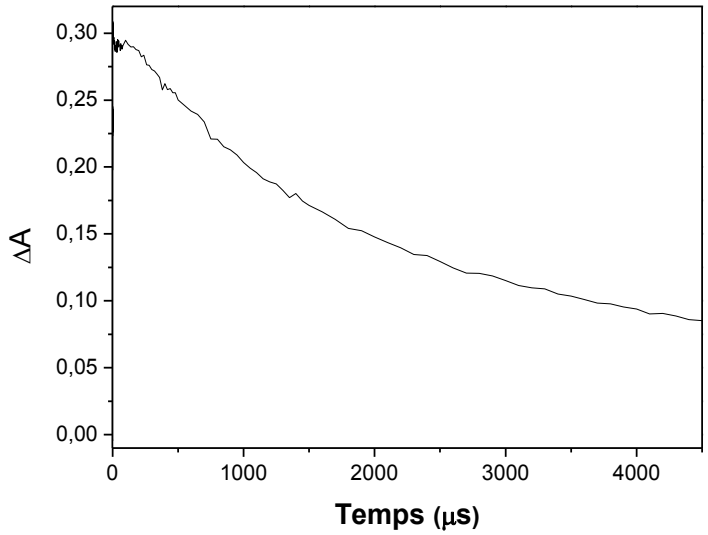


Figure 124 : *Cinétique d'absorption transitoire à 485 nm de la solution de Ru-NDI après deux excitations « pompes » nanosecondes en mode 10 Hz à 460 nm séparées de 1 µs en présence de 100 mM ascorbate, à l'échelle de 4,5 ms.*

Ainsi, la durée de vie de l'espèce de double séparation de charges est inférieure à celle de l'espèce de simple séparation de charges (k_{rec3} = 4,4 ±0,3 .10^8 M^{-1} s^{-1} versus k_{rec} = 5,9 ±0,1 .10^7 M^{-1} s^{-1} respectivement). Cela peut être expliqué par une force motrice plus importante pour la réaction de recombinaison entre la forme oxydée de l'ascorbate et l'espèce Ru-NDI^{2-} (ΔG = -0,73 eV pour le couple Ru-NDI^{2-}/Ru-NDI$^{\bullet-}$ ou ΔG = -1,1 eV pour le couple Ru-NDI^{2-}/Ru-NDI ; versus ΔG = -0,37 eV pour le couple Ru-NDI$^{\bullet-}$/Ru-NDI) (Fig. 126).

Une cinétique associée à l'espèce de double séparation de charges Ru-NDI^{2-} a été clairement observée à partir de la cinétique d'absorption transitoire à 410 nm. Afin d'éliminer une possible contribution de l'espèce de simple séparation de charges Ru-NDI$^{\bullet-}$ dans le signal spectral aux longueurs d'onde 405-415 nm, et d'étudier minutieusement la dynamique de la seconde séparation de charges, une correction a été appliquée afin d'extraire uniquement l'évolution temporelle du second état de séparation de charges. Cette correction a été obtenue en soustrayant la fraction du signal de première séparation de charges dans l'absorption à 405-415 nm, à la mesure double « pompe-sonde », grâce à l'utilisation d'un facteur correctif. Ce facteur correctif est obtenu à partir de l'expérience simple « pompe » qui mesure uniquement le premier état de séparation de charges, en faisant l'hypothèse que le signal à 410 nm de l'état de première séparation de charges est proportionnel à celui observé à 484 nm.
Il est important de rappeler qu'aucune contribution du second état de séparation de charges n'est observée à 484 nm (Fig. 111 droite et Fig. 120 encadré).
Ainsi, la cinétique d'absorption transitoire corrigée de l'espèce Ru-NDI^{2-} à 410 nm a pu être isolée et modélisée de manière satisfaisante avec un temps de formation de 7,7 µs et un temps de décroissance de 190 µs (Fig. 125).

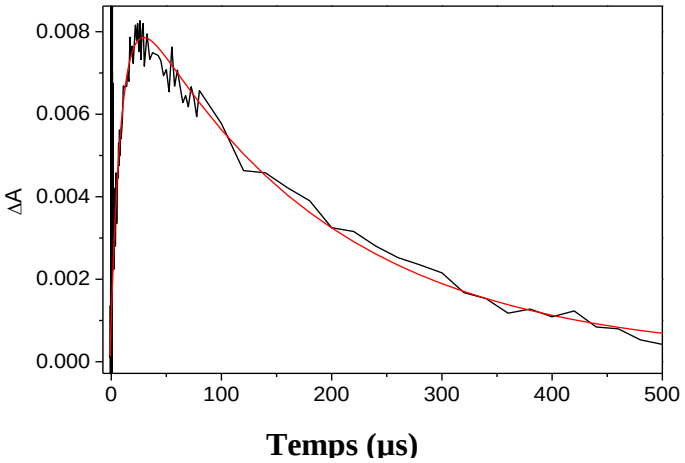


Figure 125 : *Cinétique d'absorption transitoire corrigée du Ru-NDI²⁻ à 410 nm à l'échelle de 500 µs obtenue par soustraction du signal de l'espèce de première séparation de charges. Courbe rouge : modélisation de la cinétique superposée.*

L'amplitude du signal d'absorption transitoire corrigée de l'état de seconde séparation de charges Ru-NDI^{2-} à 410 nm, nous a permis d'estimer que la fraction de Ru-NDI^{2-} formée lors de la seconde excitation « pompe » nanoseconde correspondait à environ 4 % de l'espèce Ru-NDI$^{\bullet-}$ et à 1,4 % de la population à l'état fondamental Ru-NDI initiale (ΔA_{410}= 0,008 et en utilisant $\Delta\varepsilon$= -26700 M^{-1} cm^{-1}).[285] Ainsi, le rendement de formation du second état de séparation de charges Ru-NDI^{2-} à partir de l'état fondamentale est de 1,4 % ; et de 4 % à partir de l'état de première séparation de charges Ru-NDI$^{\bullet-}$.

Cette valeur de 4 % pour la seconde séparation de charges, Ru-NDI^{2-} à partir de l'espèce Ru-NDI$^{\bullet-}$, est bien inférieure aux 33 % calculés pour la formation du premier état de séparation de charges Ru-NDI$^{\bullet-}$ à partir de l'état fondamentale Ru-NDI. Cela est dû aux réactions compétitives plus nombreuses, comme illustré dans la Figure 126 (diagramme énergétique final).

Un autre point important a été pris en compte. Le second laser « pompe » peut exciter l'espèce Ru-NDI$^{\bullet-}$ aussi bien au niveau du chromophore ruthénium qu'au niveau de la sous-unité NDI$^{\bullet-}$, formant l'espèce Ru-NDI$^{\bullet-}$*. En effet, le coefficient d'extinction molaire du NDI$^{\bullet-}$ étant estimé à environ 10000 M^{-1} cm^{-1} à 460 nm,[285] le NDI$^{\bullet-}$ peut être excité par cette seconde excitation « pompe » afin de former l'espèce Ru-NDI$^{\bullet-}$*. Cette dernière peut en principe réagir avec une molécule d'ascorbate pour former l'espèce Ru-NDI^{2-}, étant donné que le ΔG de cette réaction vaut -0,88 eV. Quoiqu'il en soit, cette espèce Ru-NDI$^{\bullet-}$* a une durée de vie de 112 ps, selon Majima,[289] ce qui ne lui permet pas de réagir avec l'ascorbate, étant donné que cette réaction est intermoléculaire, et que la diffusion est beaucoup plus longue que les 112 ps de durée de vie du Ru-NDI$^{\bullet-}$*. Cette excitation non-productive du NDI$^{\bullet-}$ à 460 nm, formant l'espèce NDI$^{\bullet-}$*, contribue à diminuer le rendement de formation de l'espèce de double séparation de charges Ru-NDI^{2-}.

Au final, l'état de double séparation de charges obtenu (Ru-NDI^{2-} / 2 asc$_{ox}$) permet de stocker une énergie de 1,10 eV et se recombine, comme décrit dans la Figure 126, en l'espèce Ru-NDI$^{\bullet-}$ /asc$_{ox}$ en environ 200 µs ; et finalement en l'état fondamental Ru-NDI en plus d'1 ms.

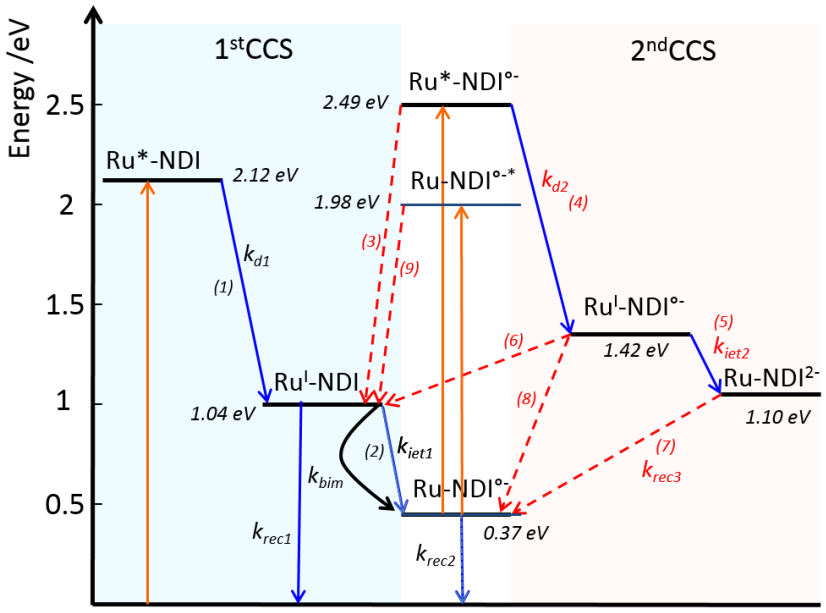


Figure 126 : *Diagramme énergétique associé aux réactions menant à deux séparations de charges accumulatives après deux excitations photoniques nanosecondes séquentielles. Partie bleue : première séparation de charges (1st CCS), partie rose : deuxième séparation de charges (2nd CCS). Flèches oranges : excitations photoniques nanosecondes, rouges pointillées : réactions non-productives lors de la seconde excitation « pompe ». Energies en eV, en rouge et noir: constantes de vitesse. Le schéma a été simplifié en ne représentant ni l'espèce ascorbate de sodium ni l'espèce ascorbate oxydée.*

A partir de l'état excité Ru*-NDI$^{\bullet-}$, le processus de désexcitation par transfert électronique retour (RET) mène à la formation de l'espèce Ru^{I}-NDI (processus 3, ΔG= -1,4 eV), suivie d'un transfert de charges intramoléculaire qui aboutit à l'espèce Ru-NDI$^{\bullet-}$ (processus 2, ΔG= -0,67 eV). Le Ru*-NDI$^{\bullet-}$ au contact du donneur d'électrons, peut réaliser un second transfert électronique intermoléculaire et ainsi former l'espèce Ru^{I}-NDI$^{\bullet-}$ (processus 4). L'espèce Ru^{I}-NDI$^{\bullet-}$ peut alors évoluer par transfert électronique intramoléculaire en l'espèce de double séparation de charges Ru-NDI^{2-} (processus 5). Le rendement du second transfert électronique entre l'espèce Ru*-NDI$^{\bullet-}$ et l'ascorbate est estimé à environ 15 %, en considérant que la fraction mesurée de l'espèce de double séparation de charges vaut 4 %. Cette valeur est bien inférieure à celle mesurée entre l'espèce Ru*-NDI et l'ascorbate lors du premier transfert électronique. Cela permet de souligner que les processus compétitifs délétères contribuent à la diminution du rendement quantique de formation de l'espèce de double séparation de charges, plus que comparé à la première séparation de charges (33 % d'espèce Ru- NDI$^{\bullet-}$ formées à partir de l'espèce fondamentale Ru-NDI).

Comme on peut le voir dans le schéma ci-dessus, la recombinaison de l'espèce Ru^{I}-NDI$^{\bullet-}$ avec l'ascorbate oxydé peut donner soit l'espèce Ru^{I}-NDI (processus 6) ou l'espèce Ru^{II}-NDI$^{\bullet-}$ (processus 8). Ces réactions sont bimoléculaires et sont donc dépendantes de la quantité d'ascorbate oxydé en solution, estimée à environ 12 µM. Nous avons estimé que ces réactions bimoléculaires de recombinaison de l'espèce Ru^{I}-NDI$^{\bullet-}$ devraient avoir lieu dans le même lapse de temps que la formation de l'espèce doublement réduite Ru-NDI^{2-}, et donc par conséquent impacter fortement le rendement de formation de cette espèce Ru-NDI^{2-}.

Un autre processus non-productif a été considéré, c'est le processus de transfert énergétique par FRET (Forster Resonance Energy Transfer) entre l'état excité du chromophore, Ru* qui émet à 610 nm, et l'unité NDI$^{\bullet-}$ qui présente une bande d'absorption dans cette région (Fig. A30 et A31). La limite maximale pour le rendement quantique de FRET a pu être calculée et celui-ci est inférieur à 28 % (voir calculs en Annexes).

Il est à noter que même si la constante de vitesse apparente pour la seconde séparation de charges, $kapp_2$, est 100 fois plus faible que celle pour la première séparation de charges, $kapp_1$, le fait que l'on observe tout de même 4 % de rendement pour la seconde séparation de charges montre que les processus délétères ne sont pas si efficaces, sinon ils empêcheraient toute accumulation de charges et donc la formation d'une quantité détectable de l'espèce Ru-NDI^{2-}.

d) Conclusion

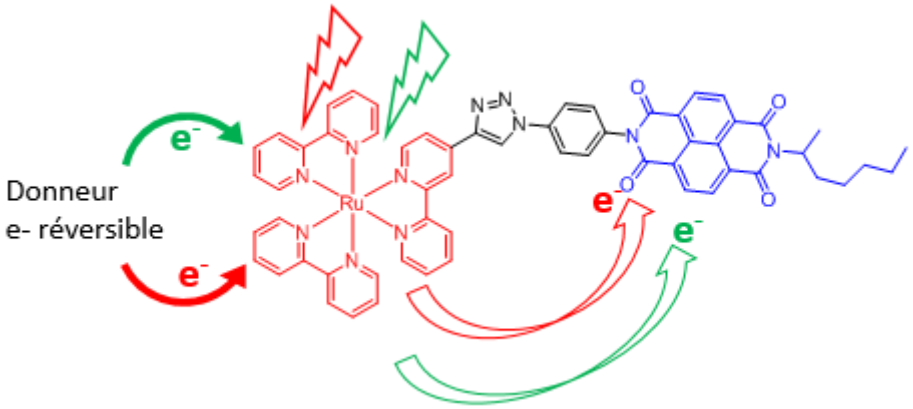


Figure 127 : *Schéma résumant les processus menant à la double séparation de charges photo-induite par deux excitations photoniques nanosecondes séquentielles à 460 nm dans un complexe de Ruthénium polypyridine-naphtalène diimide (Ru-NDI / asc).*

Dans ce chapitre a été présentée la formation de l'espèce d'accumulation de deux électrons par photo-induction nanoseconde de lumière visible sur un accepteur d'électrons, le NDI, dans une dyade biomimétique ne possédant qu'un seul chromophore et un donneur d'électrons réversible. Il a été montré que cet état de double séparation de charges, Ru-NDI^{2-}, possédait une durée de vie de 200 µs et permettait le stockage énergétique d'environ 1,1 eV.[294]
Notre étude fait donc partie des rares exemples où de telles accumulations de charges réversibles ont été réalisées et étudiées, comme ceux de Wasielewski, Hammarstrom-Odobel, Imahori et Wenger. Il est important de noter que chacun de ces exemples a suivi une stratégie différente pour atteindre ce but. Dans notre modèle, un système purement moléculaire, biomimétique, a réalisé l'accumulation de deux électrons sur une même unité acceptrice, le NDI, après deux excitations photoniques nanosecondes séquentielles. Notre étude aborde une stratégie qui n'avait pas encore été abordé et qui contribue au domaine de la photosynthèse artificielle.

L'étude photophysique des processus d'accumulation de deux charges dans un système moléculaire, n'utilisant pas d'agent sacrificiel et donc entièrement réversible, a été présenté dans ce chapitre. En effet, en utilisant une expérience mêlant la spectroscopie d'absorption transitoire à deux excitations photoniques nanosecondes séquentielles pour former la technique d'absorption transitoire « pompe-pompe-sonde » nanoseconde, nous avons démontré que la dyade moléculaire Ru-NDI / asc était capable de réaliser deux cycles successifs de transferts électroniques photo-induits, générant l'espèce de double séparation de charges Ru-NDI^{2-}.

Les mesures spectrales résolues en temps ont permis de déchiffrer la majorité des processus réactionnels, productifs et non-productifs induits lors de la double excitation photonique nanoseconde séquentielle, ce qui constitue une étape décisive dans le but d'améliorer l'efficacité des transferts de charges photo-induits réversibles accumulatifs. Les constantes de vitesse de nombreuses réactions compétitives ont été déterminés et les processus non-productifs ont été étudiés et discutés. Les études mécanistiques ont permis de lever le voile sur les facteurs limitant l'efficacité du processus d'accumulation de charges, et nous espérons que ces études permettront de concevoir de manière rationalisée de nouveaux systèmes photocatalytiques plus efficaces.

Malgré tout, il reste encore beaucoup à faire dans la perspective de développer des applications utilisant la lumière nous provenant du Soleil. En effet, la lumière solaire est diffuse donc le chromophore sera excité au maximum quelques fois par seconde. Cela implique de développer des systèmes photocatalytiques dans lesquels la stabilisation de l'accumulation de charges est assez longue pour attendre la prochaine excitation photonique du chromophore.

V. Conclusion et perspectives

1) *Amélioration du design des systèmes moléculaires photosynthétiques de type D-P-A par la compréhension des transferts électroniques photo-induits multiples nanosecondes séquentielles dans ces molécules*

Le but ambitieux du projet présenté dans ce chapitre est d'identifier, étape par étape, les réactions impliquées lors de réactions photocatalysées. Il est en effet très important d'accroitre nos connaissances générales afin de démêler ces évènements multiples photo-induits séquentiellement, et de progresser dans le domaine de la production de combustibles grâce à l'énergie solaire. Par exemple, lors de l'activation photo-induite de molécules d'eau au niveau d'un site catalytique, on sait que le couplage des évènements d'oxydation et de déprotonation permet de garder rapprochés les potentiels d'oxydation des états successifs. Ainsi, l'étude de l'accumulation de charges photo-induites dans des systèmes modèles semble avoir une importance cruciale pour le développement de nouveaux photocatalyseurs moléculaires de la conversion d'énergie solaire en combustibles dit « solaires ».

2) *La spectroscopie d'absorption transitoire « pompe-pompe-sonde » nanoseconde : une technique de caractérisation qui permet d'étudier les séparations de charges multiples photo-induites séquentielles.*

Une nouvelle expérience d'absorption transitoire « pompe-pompe-sonde » nanoseconde, consistant au couplage synchronisé de deux lasers « pompes » avec un laser « sonde » large bande, avec des délais temporels de l'ordre de la nanoseconde, a vu le jour à l'ISMO. Cette expérience a été utilisée avec succès pour caractériser et étudier en détails les processus induits lors de deux excitations photoniques nanosecondes séquentielles menant à la formation de l'espèce de double séparation de charges Ru-NDI^{2-}. Le montage ainsi que les logiciels de synchronisation ont été fait sur mesure pour cette expérience afin de répondre spécifiquement aux besoins de ce type d'étude.

Dans ce travail, plusieurs complexes moléculaires de type D-P-A ont été étudiés. Cela a permis d'identifier les paramètres requis pour que de telles études soient possibles avec cette technique, comme par exemple des signatures spectroscopiques distinctes de grande amplitude pour les espèces à sonder et une longue durée de vie de l'état de première séparation de charges. Ces études auront également permis d'identifier et de quantifier les autres processus possibles, souvent délétères à l'accumulation de séparations de charges.

L'étape suivante serait de comprendre les mécanismes mis en jeu lors d'un cycle photocatalytique grâce à l'étude par la technique d'absorption transitoire « pompe-pompe-sonde » nanoseconde d'un vrai système photocatalytique. Par exemple, les réactions menant à l'activation d'une molécule d'eau réalisées par un catalyseur sous photo-induction. En effet, il est indispensable de comprendre la photo-oxydation de l'eau, si l'on veut optimisation cette réaction catalytique et à terme pouvoir préparer une photoanode intégrée dans un dispositif photo-électrochimique qui soit assez efficace pour être industrialisé et commercialisé.

Conclusion générale et perspectives

Deux objectifs principaux ont motivé ce travail de thèse axée sur la photosynthèse artificielle : tout d'abord développer de nouveaux systèmes hétérogènes efficaces pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible, afin de développer de nouvelles classes de matériaux capables de produire des combustibles dits « solaires » ; et arriver à suivre et caractériser les processus mis en jeu lors de l'accumulation de deux séparations de charges photo-induites dans les systèmes moléculaires, afin d'améliorer la compréhension du mécanisme de photocatalyse de réactions mettant en jeu plusieurs séparations de charges par transferts électroniques photo-induits successifs.

Au cours de ce travail nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à deux types de matériaux pour la catalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible. Le premier est un oligomère organique conjugué possédant des propriétés semi-conductrices et ayant démontré une activité photocatalytique intéressante pour la dégradation de polluants organiques dans l'eau sous irradiation de lumière visible. Le second type de matériau testé est composé de nanoparticules d'oxyde métallique formées à partir d'analogues de Bleus de Prusse en milieu confiné de silice mésoporeuse. Les activités catalytiques pour la réaction d'oxydation de l'eau des différents intermédiaires de synthèse de ces composés, ainsi que de différentes compositions d'alliage ont été étudiées au sein d'un système photocatalytique de type D-P-A avec un chromophore et un accepteur d'électrons.

Le premier projet de cette thèse a porté sur l'étude de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible par un octamère organique conjugué semi-conducteur, le PDPB. Nous avons montré que c'était la nanostructuration de ce composé en fibres de diamètre et longueur bien définis (Ns) qui permettait au matériau de réaliser la photocatalyse de cette réaction. En effet, nous avons mis en évidence que le PDPB polymérisé dans des micelles hexagonales servant de mise en forme (moule), était capable de photocataliser l'oxydation de l'eau en dioxygène, alors que le polymère formé sans mise en forme (bulk) n'avait aucune activité pour cette réaction. Des études mécanistiques ont permis d'établir que la catalyse était réalisée en deux étapes, via la formation d'eau oxygénée comme intermédiaire réactionnel. De plus, nous avons montré que le PDPB nanostructuré pouvait être réutilisé de manière efficace et sans altération, au cours de plusieurs cycles photocatalytiques de production de dioxygène, par des analyses structurales et chimiques.

Les exemples de polymères organiques capables de réaliser la photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible, sans aucun additif ni co-catalyseur, sont assez rares (deux autres composés à l'heure actuelle). Les études nous ont également démontré que les électrons et protons issus de l'oxydation de l'eau étaient récupérables sur le polymère, et nous avons réussi à les stocker en équivalents de dihydrogène via la réduction d'une quinone et la formation de la quinhydrone correspondante. Des essais préliminaires ont montré le dégagement de dihydrogène issu de molécules d'eau sous irradiation de lumière visible, lorsque le PDPB Ns a été associé à 0,1 % de nanoparticules de platine.

Le second projet développé sur les catalyseurs hétérogènes de l'oxydation de l'eau, porte sur les nanoparticules de type analogues de Bleus de Prusse et les oxydes métalliques dérivés de ces composés. Nous avons montré que les analogues de Bleus de Prusse étaient de modestes catalyseurs de l'oxydation de l'eau mais de très bons précurseurs pour la formation contrôlée d'oxydes métalliques dans une matrice de silice mésoporeuse. En effet, la synthèse innovante d'oxydes métalliques à partir d'analogues de Bleus de Prusse dans les nano-réacteurs que sont les pores de la silice mésoporeuse, a permis de former des nanoparticules de taille et de morphologie

très régulières dont la composition homogène correspond directement à celle des Analogues de Bleus de Prusse utilisés.

De plus, ces oxydes métalliques ont présenté des activités catalytiques très intéressantes pour la production de dioxygène à partir de l'eau sous irradiation de lumière visible, dans un système photocatalytique à trois composants de type D-P-A.

Nous avons établi que dans le cas des analogues de Bleus de Prusse, c'était le transfert électronique du catalyseur avec le chromophore oxydé $[Ru(bpy)_3]^{3+}$ qui était limitant au cours de la photocatalyse. Les potentiels des ABP CoCo et CoFe utilisés ne semblent pas être adéquats pour cette réaction.

Ensuite, afin d'atteindre notre second objectif qui est la compréhension de transferts électroniques photo-induits multiples séquentiels, nous avons développé un montage synchronisé d'absorption transitoire couplée à un système de double « pompes » excitatrices nanosecondes. Le but ambitieux de ce projet a été d'identifier, étape par étape, les processus impliqués lors de l'accumulation de deux séparations de charges par transferts électroniques successifs photo-induits, afin d'améliorer *in fine* l'efficacité des futurs systèmes photosynthétiques développés grâce à un design rationalisé.

Dans ce travail, plusieurs complexes moléculaires ont été étudiés et nous avons réussi pour le système Ru-NDI /asc, à identifier et caractériser la formation de l'espèce d'accumulation de deux électrons sur l'unité NDI lors de deux photo-inductions lumineuses nanosecondes successives. Les intermédiaires réactionnels ainsi que leurs cinétiques d'évolution et de recombinaison ont pu être caractérisés, permettant d'établir et de quantifier les processus non-productifs nuisant au rendement de formation de l'espèce de double séparation de charges $Ru\text{-}NDI^{2-}$.
Notre étude fait partie des rares exemples où de telles accumulations de charges réversibles ont été réalisées et étudiées. La stratégie qui a été abordée dans ce projet n'avait encore jamais été développée auparavant.

Les résultats très intéressants obtenus pour chacun de ces projets ouvrent de nouvelles perspectives de recherche et de développement :

- PDPB nanostructuré : Développer un système complet de décomposition de l'eau en dioxygène et combustible sous irradiation de lumière visible

Tout d'abord, la combinaison du PDPB nanostructuré avec un catalyseur de la production de dihydrogène semble être une voie de développement intéressante pour ce projet. Dans un premier temps, le couplage de nanoparticules de platine sur les fibres de PDPB nanostructuré (0,1 % en masse) nous parait être dans la continuité des travaux effectués jusqu'ici, et les premiers essais ont été concluants. L'utilisation de catalyseurs de la réduction des protons à base de composés plus abondants que le platine, est également envisagée, tels que les C-Dots et les nanoparticules de nickel. Des premiers essais de synthèse et de tests photocatalytiques sont en cours au Laboratoire de Chimie Physique.
Dans un second temps, la construction d'une cellule photoélectrochimique pourrait être envisagée, celle-ci comportant une photoanode à base de PDPB nanostructuré réalisant l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible, et une (photo)cathode dédiée à une réaction de réduction permettant de produire un combustible.

De plus, nous avons apporté la preuve que les polymères organiques conjugués pouvaient être des photocatalyseurs efficaces de l'oxydation de l'eau, ce qui devrait encourager le développement d'autres photocatalyseurs hétérogènes de ce type et ainsi voir émerger cette nouvelle classe de photocatalyseurs.

- Oxydes métalliques@SiO_2 : Etendre la stratégie de synthèse et optimiser la composition pour maximiser l'activité catalytique des alliages

Nous envisageons de réaliser une étude comparative de l'activité catalytique des oxydes métalliques de différentes compositions, pour la production de dioxygène sous irradiation de lumière visible. Cela permettrait de déterminer les sites actifs et les mécanismes mis en jeu lors de la catalyse et ainsi de trouver les clés d'optimisation de ces systèmes. Cela permettrait également d'établir la nature du meilleur des oxydes métalliques pour la catalyse de l'oxydation de l'eau.
De manière plus générale, cette méthodologie qui utilise des analogues de Bleus de Prusse comme précurseurs ioniques ainsi qu'un nano-réacteur de silice mésoporeuse, pourrait être appliquée à d'autres matériaux afin d'obtenir une synthèse contrôlée et uniforme. Cela permettrait peut-être d'augmenter les activités catalytiques de certains matériaux et de découvrir de nouveaux catalyseurs.
Au-delà du domaine de la catalyse, ce protocole de synthèse innovant pourrait permettre d'améliorer les propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques, par exemple dans le domaine du magnétisme.

- La spectroscopie d'absorption transitoire « pompe-pompe-sonde » : Améliorer la compréhension des mécanismes de transferts électroniques photo-induits multiples afin d'optimiser l'efficacité des systèmes moléculaires photosynthétiques.

Nous envisageons dans un premier temps de supprimer le donneur ou l'accepteur d'électrons présent en solution, et de greffer les complexes moléculaires directement sur des nanoparticules jouant ce rôle. Cela permettrait de s'affranchir de la diffusion et ainsi d'optimiser certaines étapes menant à la séparation de charges.
L'étude de dyades dont le caractère biomimétique est plus marqué, serait également une voie de recherche intéressante. Par exemple, réussir à caractériser l'espèce de double séparation de charges dans un système composé d'une unité catalytique fonctionnelle serait une grande avancée dans le domaine de la photosynthèse artificielle. Le choix des sous-unités composant le système serait déterminant pour la réussite d'une telle expérience.

Toutes ces études, à la fois quantitatives via le développement de nouveaux catalyseurs, et qualitatives via l'analyse des processus ultra-rapides mis en jeu lors de la photocatalyse, ont une importance cruciale pour le développement de la photosynthèse artificielle et plus largement des technologies solaires. Au vue de l'urgence à accélérer la transition énergétique, de plus en plus d'efforts sont fournis afin de convertir efficacement l'énergie solaire en des combustibles utilisables par nos sociétés. Les conséquences de l'utilisation massive de pétrole se font sentir bien au-delà du domaine de l'écologie, du climat, ou de l'économie ; elles seront à moyen terme géopolitiques et sociales de par les flux de populations fuyants les dérèglements climatiques, si l'on ne prend pas le virage du développement soutenable plus rapidement.

Annexes

Figure A1 : *Spectre d'absorption UV-visible de la solution aqueuse entièrement dégazée de PDPB Ns contenant 60 µM de méthyl orange (MO) avant (rouge) et après (jaune) 21 heures d'irradiation de lumière visible (λ ≥ 450 nm)*

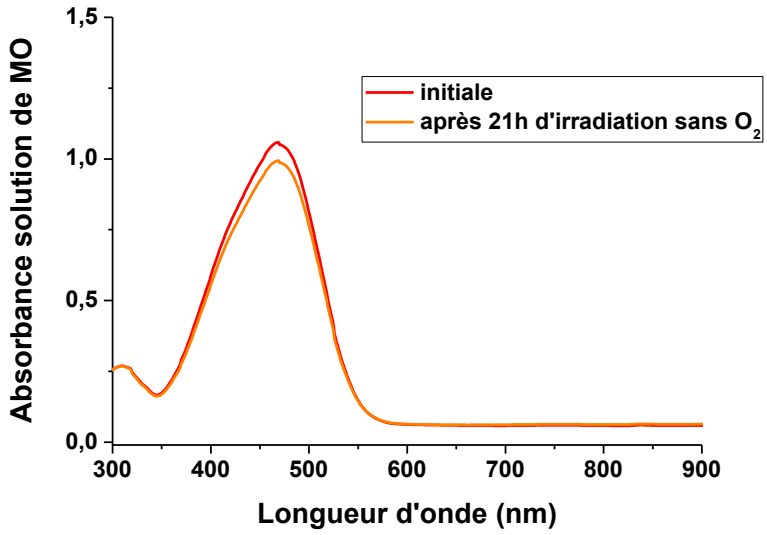
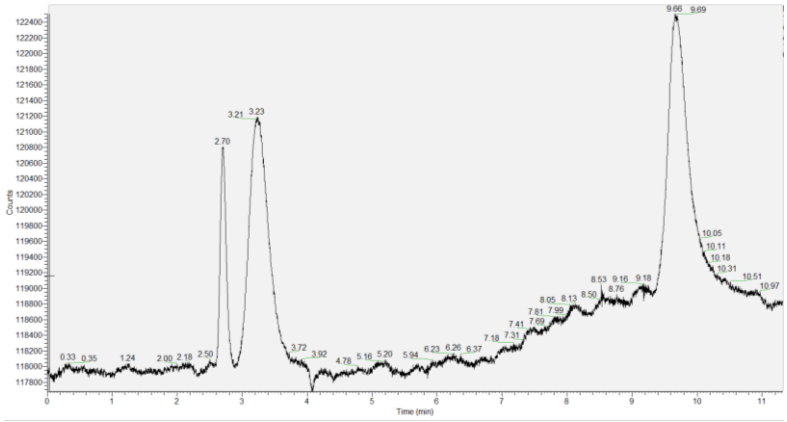


Figure A2 : *Détection par CG-MS du CO_2 formé par photo-dégradation du méthyl orange ou par photo-oxydation du méthanol par le PDPB Ns sous irradiation de lumière visible (λ ≥ 450 nm)*



Temps de rétention (en min)	*Composés*
2,70	O_2
3,23	N_2
9,66	CO_2

Figure A3 : *Titration du H_2O_2 au $KMnO_4$ dans la solution photocatalytique au début de la production de dioxygène par le PDPB Ns sous irradiation de lumière visible ($\lambda \geq 450$ nm)*

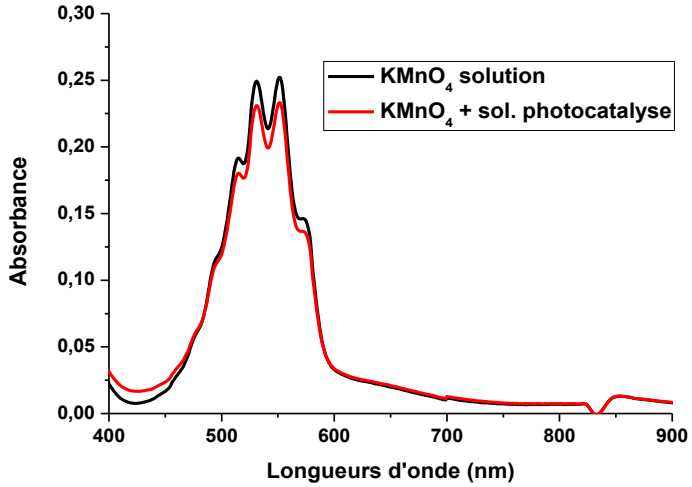
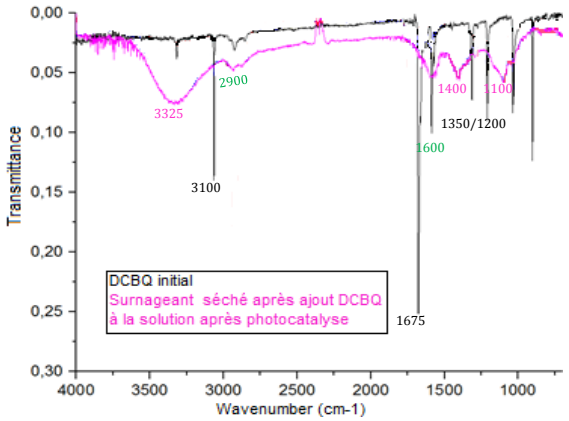
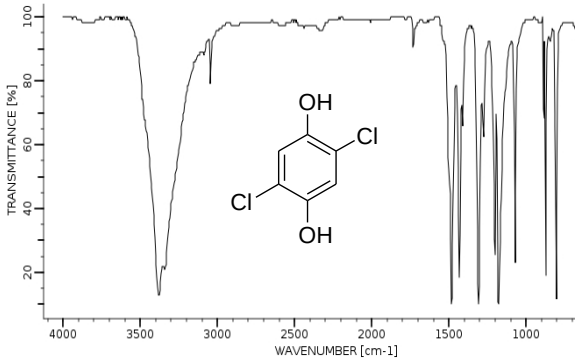


Figure A4 : *Spectres nano-FTIR de la DCBQ (noir), et de la solution évaporée résultant de l'ajout de DCBQ à la solution photocatalytique de PDPB Ns au plateau de la production photocatalytique d'O_2 (rose). Les pics communs sont annotés en vert.*



Spectre de référence de l'hydroquinone correspondant au DCBQ (issu de la littérature)



Electrochimie d'électrodes de PDPB nanostructuré :

Les électrodes de PDPB Ns utilisées font 1 cm^2 de surface photoélectrochimique et ont été fabriquées en déposant une solution de PDPB Ns dissout dans le DCM sur une plaque d'ITO/TiO_2 ou de FTO dont seule une surface d'1 cm^2 n'a pas été protégée par un cache. Après le dépôt de cette solution, celle-ci est séchée sous hotte afin d'évaporer le solvant DCM. Une fois le dépôt de PDPB Ns séché, le cache a été retiré afin de former l'électrode de PDPB Ns correspondante, présentant une surface de catalyseur PDPB Ns d'1 cm^2.

Figure A5 : *Photocourant d'une électrode de ITO/TiO_2/PDPB Ns en solution aqueuse contenant 100 mM de sulfate de sodium (Potentiel de l'électrode de travail = 400 mV) sous irradiation de lumière bleue (450 nm, 150 mW)*

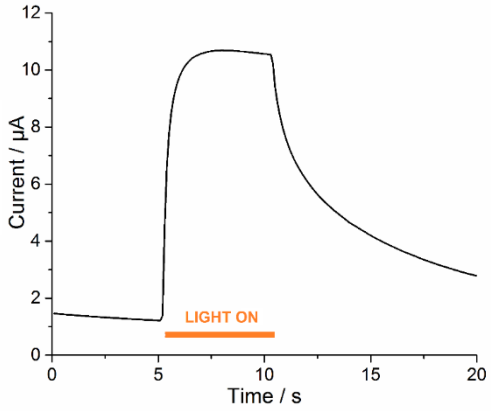


Figure A6 : *Voltamètres cycliques côté potentiels oxydatifs d'une électrode de FTO/PDPB Ns de 1 cm^2 en solution aqueuse de 100 mM de sulfate de sodium, à différents temps d'irradiation sous lumière bleue (450 nm, 150 mW)*

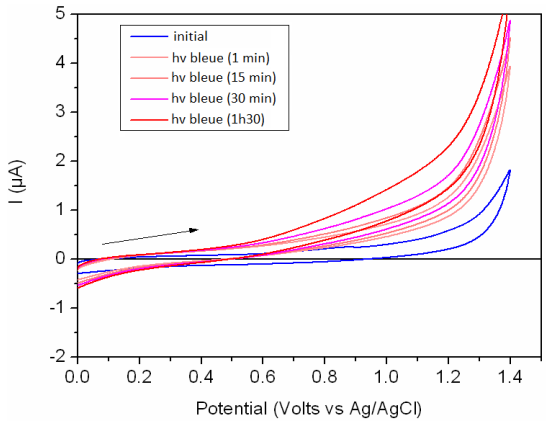


Figure A7 : *Voltamètre cyclique côté potentiels oxydatifs d'une électrode de FTO/PDPB Ns en solution aqueuse de 100 mM de sulfate de sodium, sous irradiation de lumière bleue (450 nm, 150 mW) modulée, 10 s d'irradiation (flèches rouges) séparées de 10 s sans irradiation.*

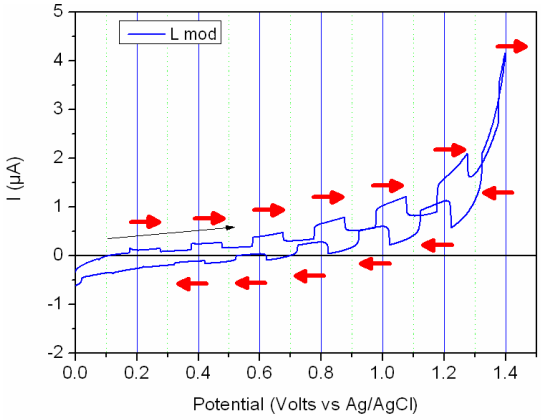
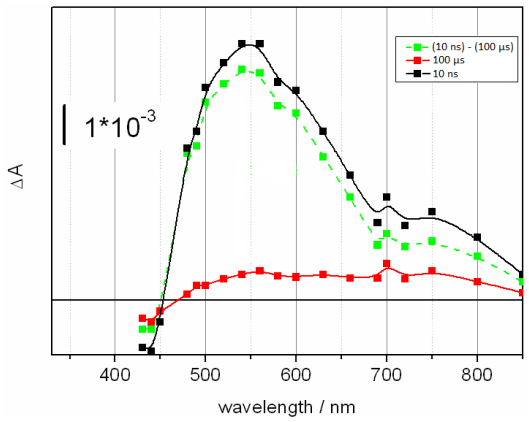
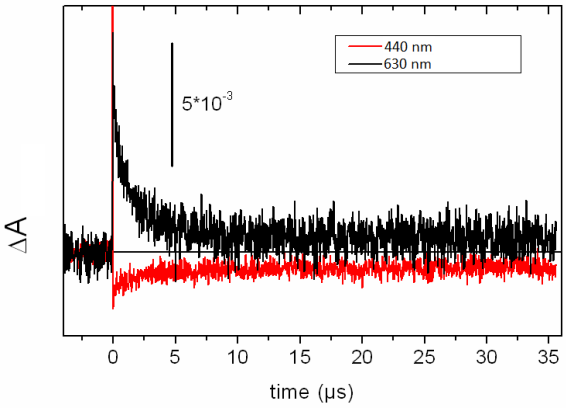


Figure A8 : *Spectres d'absorption transitoire du PDPB Ns dissout dans le DCM après une excitation photonique laser nanoseconde à 460 nm*



Reconstruites à partir des cinétiques 10 ns après le laser (noir), espèce de durée de vie longue >>100 µs (rouge)



Cinétiques d'absorption transitoire à 440 nm et 630 nm

À 630 nm: On voit une décroissance rapide en 2 µs correspondant à l'espèce présente à 10 ns (absorption transitoire en noire), et une espèce qui continue d'absorber faiblement pendant très longtemps. Cette espèce est sûrement un état de séparation de charges.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB) du PDPB Ns

Figure A9 : *PDPB Ns néosynthétisé à concentration élevée (gauche) et à forte dilution (droite)*

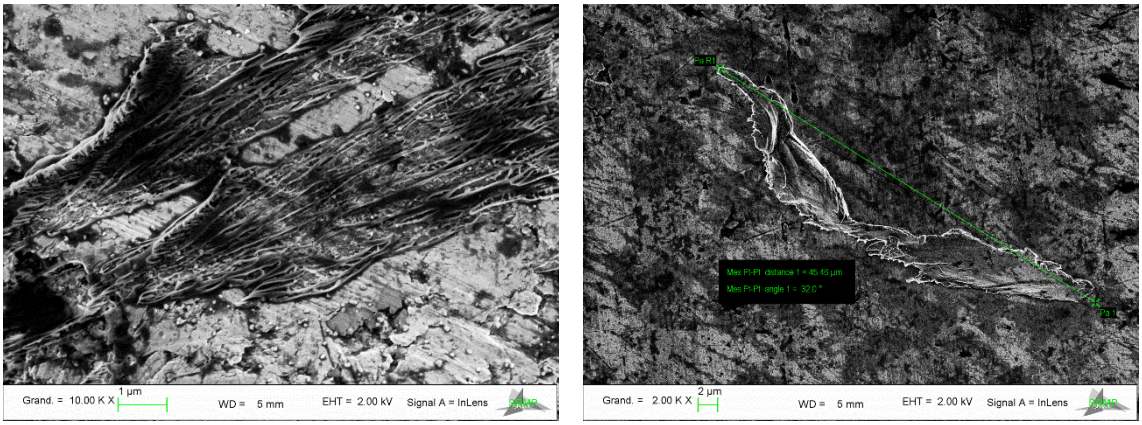


Figure A10 : *PDPB Ns après un cycle de photocatalyse de l'oxydation de l'eau sous irradiation de lumière visible ($\lambda \geq$ 450 nm)*

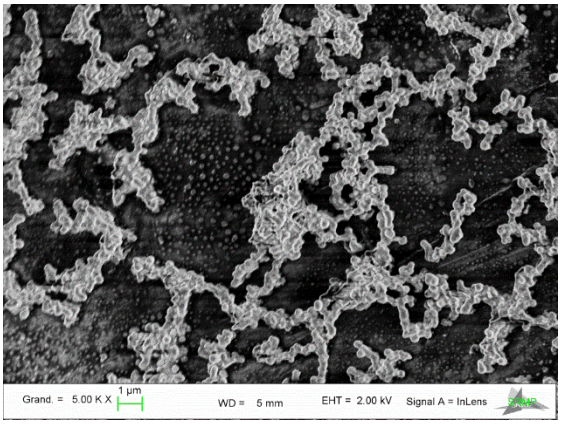
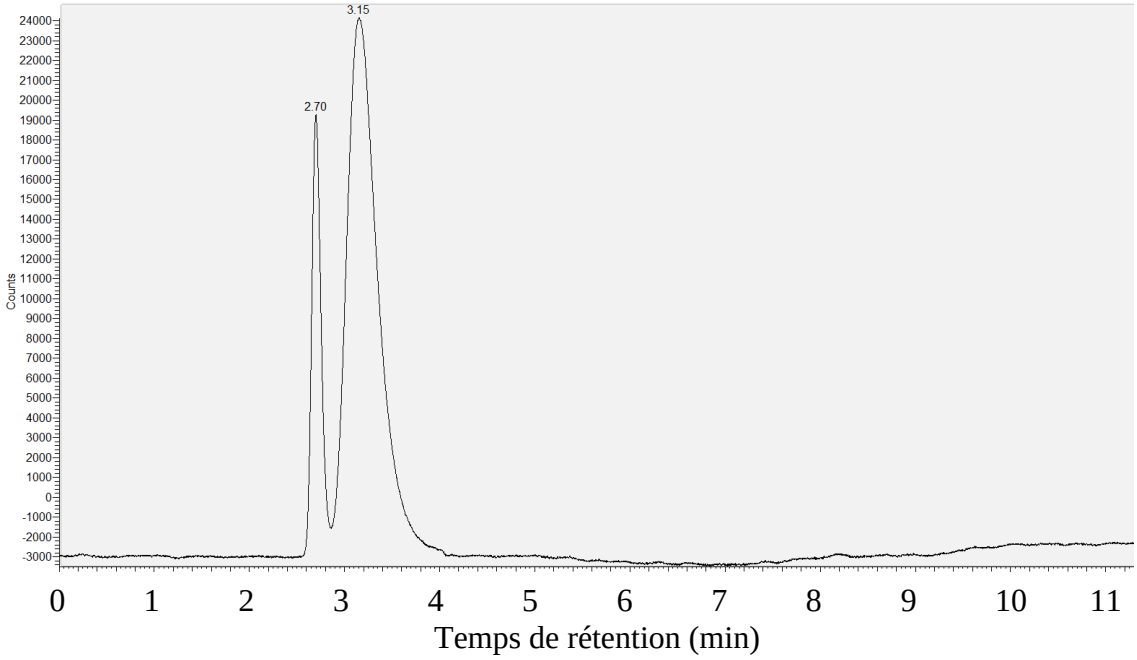


Figure A11 : *Chromatographie gazeuse d'une expérience de photocatalyse classique de production d'O_2 par le PDPB Ns dans l'eau. TR (O_2)=2,70 TR (N_2)=3,15*



Pas d'H_2 détecté au temps de rétention 1,95 min ; ni de CO_2 ou de CO aux TR de 9,45 à 11 min.

$[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ 1 % @PDPB Ns

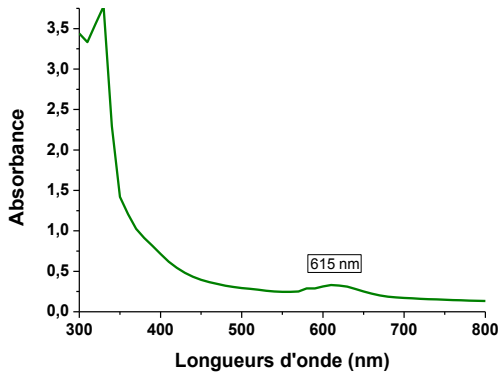


Figure A12 : *Spectre d'absorption UV-visible du composé $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ 1 % @PDPB Ns*

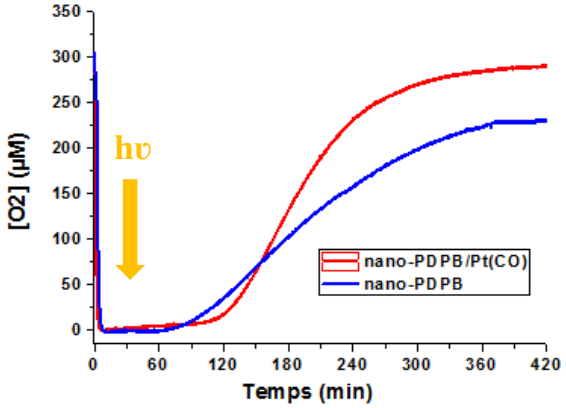
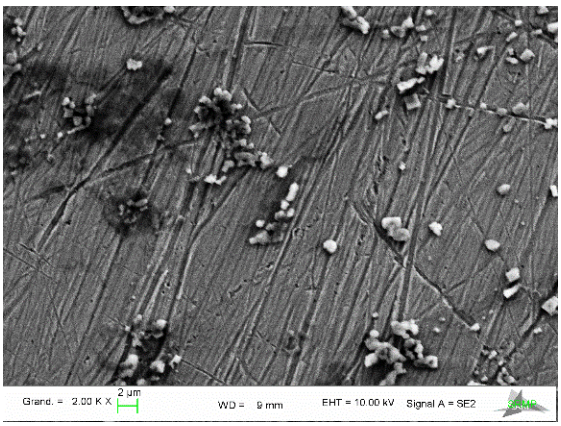
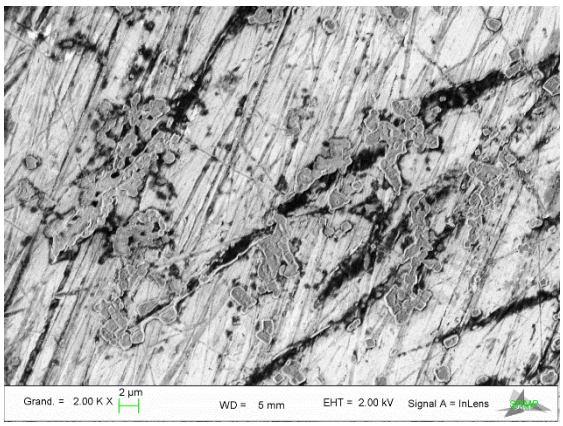


Figure A13 : *Mesure par électrode de Clark de l'O_2 produit par 2 mg de PDPB Ns seul (bleu) ou de $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ 1 % @PDPB Ns (rouge) sous irradiation de lumière visible (λ ≥ 450 nm)*

Figure A14 : *Images de Microscopie électronique à Balayage (MET) du matériau NPs Pt 1 %*

@PDPB Ns


Grand. = 2.00 K X
2 µm
WD = 9 mm
EHT = 10.00 kV
Signal A = SE2


Grand. = 2.00 K X
2 µm
WD = 5 mm
EHT = 2.00 kV
Signal A = InLens

Partie expérimentale

- *Synthèse des octamères de PDPB nanostructurés :*

La synthèse de l'octamère de PDPB nanostructuré a été décrite en détails dans de précédents articles.[111,112] La mésophase hexagonale de surfactant SDS a été préparée selon la méthodologie précédemment publiée avec quelques modifications.
Typiquement, 1 g de surfactant SDS ont été dissouts dans 2 mL de solution aqueuse à 0,1 mol.L^{-1} en NaCl dans un tube de verre en pyrex. Par une agitation vigoureuse à 30 °C, le surfactant a été entièrement dissout pour former une solution micellaire transparente et visqueuse. Par la suite, l'ajout sous agitation de cyclohexane contenant 10 % de monomère 1,4-diphenylbutadiyne (DPB) et 1 % d'initiateur de radicaux éther de méthyle de benzoïne (BME) produit une émulsion blanche instable. Un co-surfactant, le 1-pentanol a été ajouté au mélange, qui a été ensuite fortement mélangé sous vortex pendant quelques minutes. Ceci produit un gel stable parfaitement incolore, translucide, biréfringent de mésophase hexagonale contenant le monomère DPB. Ces synthèses ont été réalisées à température ambiante. Il faut noter que pour la polymérisation par radiolyse sous irradiation γ-source, les mésophases ont été dopées uniquement avec le monomère, et sans initiateur de radicaux (BME). Pour la polymérisation par irradiation gamma, une source de rayonnements gamma panoramique a été utilisée avec un débit de dose de 3,6 kGy/h, et la dose appliquée est de 88 kGy. Pour la photo-polymérisation *in-situ*, les mésophases dopées ont été transférées dans des cellules en quartz et irradiées avec une lampe Xénon UV Oriel 300 W à une distance de 5 cm pendant 12 heures. Les gels de mésophases contenant les monomères initialement translucides sont alors devenus jaunes après irradiation UV ou gamma, attestant de la polymérisation. Après polymérisation, les polymères ont été extraits dans une solution eau/ éthanol 50/50, centrifugés, lavés plusieurs fois pour éliminer le surfactant, le co-surfactant et les sels, et enfin séchés à l'étude à 40 °C.

- *Synthèse des $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ 1 % @PDPB Ns :*

Une solution de $H_2Pt(IV)Cl_6$. xH_2O à 10^{-3} M dans le méthanol basifié (saturé en NaOH) a été préparée et dégazé durant 10 min au monoxyde de carbone CO. Ce mélange a ensuite été irradié pendant 1h par rayonnement gamma Co^{60} source à 2 photons de 1 MeV. 0,5 mL de cette solution rouge a été dissout dans 1 mL de solution de méthanol basifié pour arriver à 1 % de $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$. 10 mg de PDPB Ns ont été ajouté à cette solution, qui au contact de l'oxygène de l'air devient verte témoignant de la formation par oxydation des clusters de $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$. Le mélange a alors été centrifugé 15 min afin de séparer les polymères de PDPB Ns greffés avec les $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$, des $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ libres. Le matériau $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ @PDPB Ns récupéré a été séché sous hotte toute une nuit.

- *Synthèse des Np Pt 1 %@PDPB Ns :*

Une solution stock de $H_2Pt(IV)Cl_6$ à 1,52 x 10^{-3} M dans une solution eau/2-propanol 50/50 a été préparée. 10 mg de PDPB Ns et 40 µL de la solution stock ont été ajouté à 3,960 mL d'une solution eau/2-propanol 50/50. Cette solution à 1 % de platine a été dégazée au N_2 puis placée sous irradiation UV pendant 2h sous agitation magnétique. La solution devenue orange a été centrifugée afin de séparer les polymères de PDPB Ns greffés avec les nanoparticules de platine, des nanoparticules de platine libres. Le matériau Nps Pt 1 % @PDPB Ns a pour finir été séché à l'étuve à 40 °C.

- *Mesures de la production de dioxygène :*

Les expériences de photocatalyse de l'oxydation de l'eau ont été réalisées avec un système Hansatech Oxygraph et une cellule de Clark de 1 cm de chemin optique contenant 2 ml de solution aqueuse (eau distillée ou tampons) en présence de 2 mg de polymère PDPB (bulk ou nanostructuré). La suspension a été réfrigérée à 20,1 °C et agitée à 80 tours/min. La cellule a été scellée par un septum et la solution dégazée complétement au N_2. La solution dégazée a ensuite été irradiée avec une lampe halogène 150 W 21 V Flexilus 600 Longlife au travers d'un filtre coupant les photons de longueur d'onde inférieure à 450 nm et laissant passer ceux de longueur d'onde compris entre 450 et 800 nm, jusqu'à ce que la production d'O_2 atteigne un plateau dû à la saturation de la solution et à la pression.

Pour tester l'influence du pH sur l'activité photocatalytique, des solutions à 100 mM de tampon phosphate (pH 7), acétate (pH 4,4) ou borate (pH 9) ont été utilisées à la place de l'eau distillée, selon le même protocole et les mêmes conditions d'irradiation que décrites plus haut.

Pour les expériences de recyclabilité du matériau, la lumière et l'agitation ont été stoppés après accomplissement de chaque cycle photocatalytique. Sans agitation magnétique, le PDPB nanostructuré a précipité au fond de la cellule et le milieu aqueux a pu être changé, permettant ainsi de réutiliser le même échantillon pour le prochain cycle selon le même protocole et les mêmes conditions d'irradiation que décrites plus haut. Les vitesses de production d'O_2 ont été calculées aux pentes initiales de formation.

Pour tester la nécessité de régénérer le milieu entre chaque cycle de photocatalyse, deux échantillons ont été testés sur plusieurs cycles de photocatalyse de l'oxydation de l'eau, en changeant (milieu régénéré) ou pas le milieu entre chaque cycle (milieu non régénéré) selon le même protocole et les mêmes conditions d'irradiation que décrites plus haut. Que l'on change le média ou pas, les résultats de production de dioxygène au cycle 3 sont identiques, aussi bien en terme de plateau atteint que de vitesse initiale.

Pour tester l'effet de l'ajout d'accepteur d'électrons sur l'activité photocatalytique, des solutions aqueuses contenant du $CuSO_4$ à 10 µM ou du $AgNO_3$ à 10 µM ont été ajoutées après un cycle photocatalytique réalisé selon le même protocole et les mêmes conditions d'irradiation que décrites plus haut. A la fin du cycle photocatalytique, la source d'irradiation a été coupée, la solution d'$AgNO_3$ ajoutée, et quelques gouttes de la suspension ont été déposées sur une grille de carbone pour caractérisation par microscopie électronique à transmission sur un JEOL JEM 100 CXII microscope électronique à transmission à un courant accélératif de 100 kV.

Pour les tests de photo-dégradation du méthyl orange et de production concomitante de dioxygène, deux solutions aqueuses de 2 mL contenant du méthyl orange à 60 µM et 2 mg de PDPB Ns ont été testées. Une de ces solutions a été entièrement dégazée afin qu'il n'y ait pas d'O_2 présent au moment du déclenchement de l'irradiation ; alors que la seconde solution a été partiellement dégazée afin qu'il reste de l'O_2 au moment de l'irradiation. Ces solutions ont été testées pour la photocatalyse de l'oxydation de l'eau selon le même protocole et les mêmes conditions d'irradiation que décrites plus haut. Les absorptions des deux solutions ont été mesurées afin de suivre la dégradation du méthyl orange via la décroissance de sa bande d'absorption caractéristique à 460 nm.

- *Titration de l'eau oxygénée au permanganate :*

Après achèvement du cycle photocatalytique de production de dioxygène sous irradiation de lumière visible, 1 mL de la solution aqueuse a été dissout dans 1 mL d'eau distillée. A cette solution ont été ajoutée sous agitation magnétique une goutte d'acide chlorhydrique et 24 µL d'une solution de $KMnO_4$ à 10 mM. La réaction du permanganate avec l'eau oxygénée a été suivie par mesure de l'absorption UV-visible de la solution à 525 nm, caractéristique du permanganate.

- *Analyses :*

Les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés sur un spectrophotomètre Specord 210 dans des cellules en quartz d'1 cm.

Les analyses de microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées en déposant une goutte d'une solution du composé dissout dans l'éthanol sur des grilles de carbone observées sur un JEOL JEM 100 CXII microscope électronique à transmission à un courant accélératif de 100 kV.

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées en déposant une goutte d'une solution de PDPB Ns dissout dans l'éthanol sur des supports, séchées et observées sur un MEB feg colonne Gemini avec une EHT de 2,00 kV, et à 5 mm ou 6 mm de distance de l'objet.

Les analyses MALDI-TOF ont été réalisées sur un spectromètre de masse UltrafleXtreme (Bruker Daltonics, Bremen). Les acquisitions ont été faites en mode réflectron d'ions positifs avec un laser d'intensité juste au-dessus du pallier de génération des ions afin d'obtenir des pics présentant le meilleur rapport signal-sur-bruit possible sans élargissement significatif des pics. Toutes les données ont été traitées via le logiciel FlexAnalysis (Bruker Daltonics, Bremen). Le trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-propenylidene] malonitrile (DCTB) a été utilisé comme matrice et le polyéthylène glycol (PEG) comme calibrant et mélangés en solution de THF avec les échantillons.

Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C du PDPB Ns dissout dans le $CDCl_3$ ont été enregistré sur un spectromètre JEOL 400 MHz.

Les analyses électrochimiques ont été faites sur des échantillons de PDPB Ns dissouts dans le DCM. Les courbes de voltamétrie cyclique ont été enregistrées en utilisant un potentiostat CH instrument, en utilisant une contre-électrode de platine et une électrode de travail en carbone (disque de carbone vitreux) dont les surfaces ont été méticuleusement polies avant chaque voltamogramme avec une pâte de diamant et soniquée dans un bain d'éthanol. L'électrode de référence utilisée était une électrode d'Ag/AgCl isolée du reste de la solution par un fritté.

Les mesures de photocourant ont été réalisées sur des échantillons de PDPB Ns solubilisés dans le DCM, déposés sur des électrodes de FTO ou de ITO/TiO_2 sur une surface active de 1 cm^2 avec des quantités correspondantes à une absorption de 0,5 à 450 nm. Une configuration à trois électrodes a été utilisée avec une contre-électrode de platine et une électrode de référence d'Ag/AgCl isolée du reste de la solution par un fritté. Les expériences ont été réalisées dans de l'eau contenant 100 mM de sulfate de sodium, à des vitesses de scan de 10 mV/s et en utilisant une source d'irradiation de type LED à 450 nm de 150 mW d'intensité et un guide de lumière.

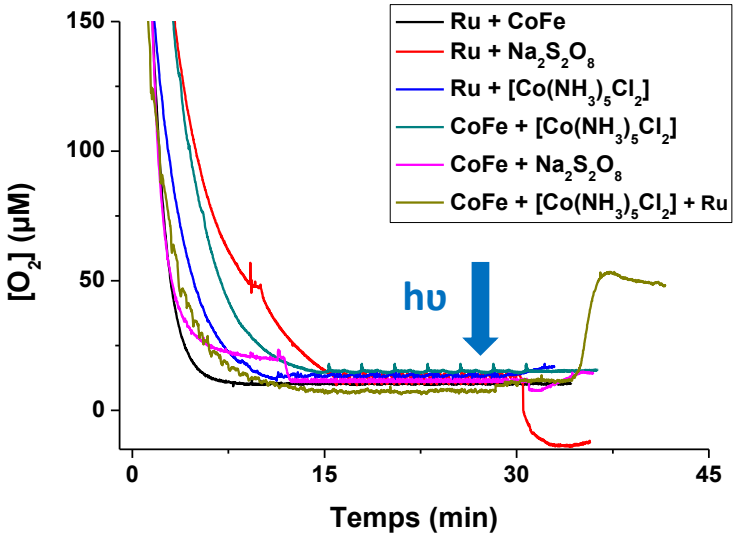
Les mesures des cinétiques d'absorption transitoire et des spectres résolus en temps ont été réalisées par un spectromètre de photolyse flash LP920 Edinburgh Instruments incorporant un laser OPO Continuum Surelite pour l'excitation des échantillons (pulse de 5 ns de durée). Dans ce système, l'OPO a été pompé à 355 nm par un laser Continuum Q-switched Nd:YAG. Les mesures des cinétiques d'absorption transitoire ont été réalisées en sondant le système LP920 par une lampe à arc Xénon de 450 W pulsée. La partie UV de la lumière utilisée comme « sonde » a été bloquée par un filtre passe haut à 350 nm. La détection du signal a été réalisée par une caméra ICCD réfrigérée à l'eau (Andor). Les spectres d'absorption transitoire ont été moyennés sur 50 mesures.

Les spectres RPE X-band ont été mesurés par un spectromètre ELEXSYS 500 de Bruker équipé d'un résonateur X-band ER 4116DM de Bruker, d'un cryostat ESR 900 en flux continu d'Oxford Instrument, et d'un système de contrôle de la température. Les tubes RPE ont été immergés et purgés à l'Hélium avant chaque expérience.
Les échantillons de PDPB Ns dissouts dans le DCM ont été irradiés au travers de la fenêtre optique de la cavité par une lumière monochromatique à 455 nm avec une LED haute puissance de Thorlabs installée devant le résonateur. Les conditions d'expérience sont: 280 K (6,85 °C), MW freq. = 9,636 GHz, MW puissance = 0,50 mW, MA = 8 G, Mod. Freq = 100 KHz, Gain = 56 db.

- *Réactifs*

Le dodécylsulfate de sodium SDS, le chlorure de sodium NaCl, le cyclohexane (> 99%), le pentanol (≥ 99%), le 2,5-Dichloro-1,4-benzoquinone DCBQ (98%) et le nitrate d'argent $AgNO_3$ (98%) ont été acheté chez Sigma-Aldrich, le sulfate de cuivre $CuSO_4$ (> 99%) a été acheté chez Prolabo. Pour la polymérisation *in-situ*, nous avons utilisé le 1,4-diphenylbutadiyne (DPB) (Aldrich) comme monomère précurseur et l'éther de méthyle benzoïne (BME) (Fluka) comme initiateur de polymérisation. Tous les composés ont été utilisés comme réceptionnés. De l'eau Ultrapure (Système Millipore, 18,2 MΩ cm) et de l'éthanol (≥ 99% pour HPLC de Sigma-Aldrich) ont été utilisés comme solvants.

Figure A15 : *Mesure par électrode de Clark du dioxygène produit au cours des expériences de contrôle (ABP Co-Fe 8 mg, [électro- accepteur] 4 mM, [Ru(bpy)$_3$ Cl$_2$] 2,5 mM) dans 2 mL de tampon phosphate pH 7 sous irradiation à 460 nm*



Partie expérimentale

- *Mesures de la production de dioxygène :*

Les expériences de photocatalyse de l'oxydation de l'eau ont été réalisées avec un système Hansatech Oxygraph et une cellule de Clark de 1 cm de chemin optique contenant 2 ml de solution aqueuse (tampons phosphates 100 mM) en présence des réactifs. La suspension a été réfrigérée à 20,1 °C et agitée à 80 tours/min. La cellule a été scellée par un septum et la solution dégazée complétement au N_2. La solution dégazée a ensuite été irradiée avec une diode de 150 mW émettant à 460 nm, jusqu'à ce que la production d'O_2 atteigne un plateau dû à la saturation et à la pression.

Description du montage pompe-pompe-sonde nanoseconde

- *Montage Optique :*

Le laser « sonde » LEUKOS STM-2-UV produit une lumière blanche continuum et permet de mesurer l'absorption de la solution à une fréquence de 20 Hz, soit toutes les 50 ms. Initialement le laser « sonde » a une fréquence de 2 kHz, mais grâce à un chopper, la fréquence de la « sonde » Leukos est diminuée à 20 Hz. Cette « sonde » est synchronisée avec les deux lasers « pompes » qui vont photo-induire des changements dans la solution contenant l'échantillon. Ici, les lasers « pompes » vont exciter le chromophore du système à 460 nm afin d'initier des transferts électroniques.
Le délai entre la « sonde » et les lasers « pompe » peut être réglé automatiquement par un logiciel de synchronisation et cela va permettre de « sonder » l'absorption de la solution à différents temps par rapport à l'excitation photonique nanoseconde. C'est ce qu'on appelle le balayage temporel, et cela va nous permettre de suivre l'évolution temporelle des changements spectraux induits par l'excitation photonique nanoseconde « pompe ». Dans le montage que nous avons mis en place, le délai minimum entre le laser « sonde » et le laser « pompe » est d'une nanoseconde, ce qui est une très bonne résolution.

De plus, afin d'accéder aux différents états jusqu'à l'état de double séparation de charges du système, deux lasers monochromatiques ont été utilisés afin de réaliser les deux excitations photoniques nanosecondes séquentielles de la dyade moléculaire.

La Figure A16 représente le montage « pompe-pompe-sonde » nanoseconde d'une façon simplifiée, avec les deux lasers « pompes », le laser « sonde » et la caméra ICCD couplée à un spectromètre afin de détecter l'absorption des solutions de référence et d'échantillon.

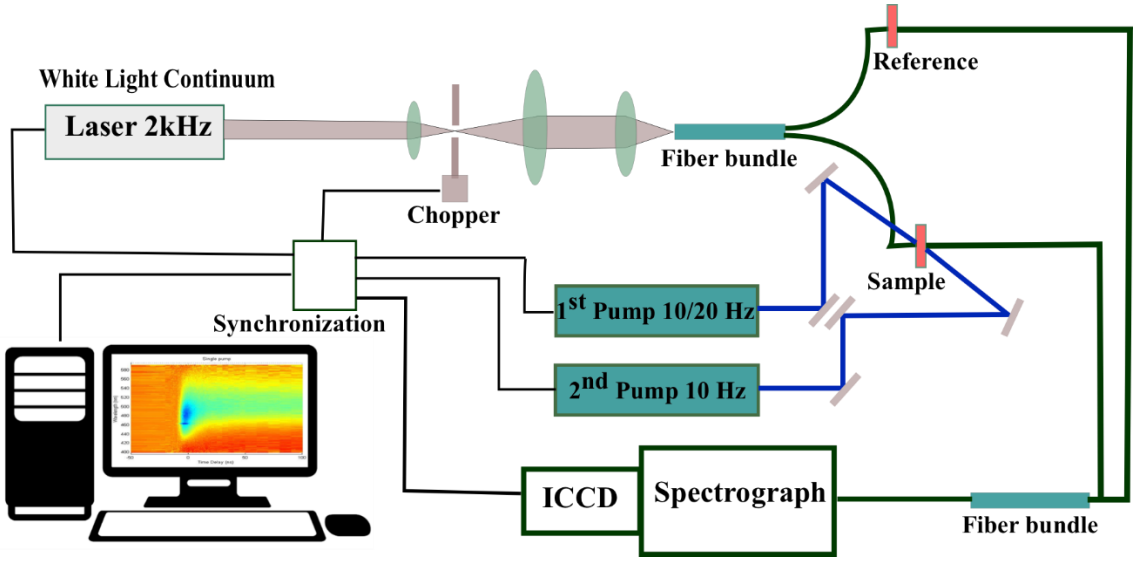


Figure A16 : *Schéma simplifié de la synchronisation des dispositifs dans le montage « pompe-pompe-sonde » nanoseconde. La lumière blanche du laser « sonde » de fréquence 2 kHz est coupée par le chopper à 20 Hz. Le premier laser « pompe » peut fonctionner à 10 ou 20 Hz, et le second laser « pompe » possède une fréquence fixe de 10 Hz. La synchronisation et les délais entre les lasers « pompes » et « sonde » sont contrôlés par ordinateur.*

Les deux lasers « pompes », INDI premier laser et MOPO second laser, ainsi que le laser « sonde » LEUKOS doivent se superposer spatialement sur un même volume de l'échantillon afin que les signaux d'absorption transitoire mesurés soient ceux du système moléculaire ayant été doublement excité lumineusement.

De plus, il est important de s'assurer que la puissance des excitations photoniques « pompes » est suffisante pour créer le maximum de molécules excitées, tout en évitant la photodégradation du système. Pour cela, des courbes de saturation ont été réalisées pour chaque laser « pompe » sur chaque système en mesurant l'absorption transitoire de l'espèce excitée pour différentes puissances de laser « pompe ».

Les réglages des optiques ainsi que des paramètres des dispositifs, ont été choisis car ils permettent d'obtenir le meilleur ratio signal-sur-bruit possible, afin de détecter un maximum de signaux transitoires, même les plus faibles.

- *Contrôle temporel et synchronisation :*

La détermination de la synchronisation parfaite entre les deux lasers « pompes », s'est révélée être très importante pour la qualité des résultats. Les deux lasers flash nanosecondes doivent être synchronisés avec un délai fixe entre les deux tel que l'excitation par le deuxième laser « pompe » arrive à un temps où l'espèce de première séparation de charges, résultant de la première excitation photonique « pompe », est au maximum de sa formation. Cela permet de former le système résultant de l'accumulation de charges avec un rendement maximum, et ainsi rendre possible la détection de son signal spectroscopique.
Les deux lasers « pompes » doivent également être synchronisés temporellement avec la « sonde » d'absorption transitoire. Le délai entre la « sonde » et les excitations photoniques « pompes » va varier sous contrôle de l'ordinateur, afin de réaliser le balayage temporel de l'absorption transitoire du système.
Cela afin d'accéder aux espèces transitoires ainsi qu'aux cinétiques des processus de transferts électroniques lors de deux excitations lumineuses nanosecondes séquentielles.

L'ensemble des appareils de mesure a été synchronisé et commandé par un logiciel spécialement développé pour cette expérience, le GINI. Ce Générateur d'Impulsion Numérique Informatisé, réalise deux fonctions essentielles pour l'expérience. La première est le contrôle du déclenchement de la caméra ICCD, des lasers et des autres dispositifs. Le générateur peut générer deux impulsions séparées d'un délai minimum de 1 ns avec une gigue de moins d'1 ns. Le GINI peut être paramétré par un programme LabView, ce qui permet d'optimiser les paramètres lors d'expériences simple ou double « pompe-sonde ». Le GINI génère une impulsion toutes les 100 ms (10Hz) ce qui permet à tous les appareils du système d'être synchronisés sur une même horloge externe de 10 Hz. Chaque boucle de déclenchement dure 100 ms et est répétée selon le nombre d'expériences choisi. L'ensemble des expériences à des temps différents de balayage « sonde-pompe » permet de reconstruire les cinétiques du système. En prenant en compte toutes les communications électroniques et la largeur d'impulsion des lasers, la résolution temporelle de notre montage est inférieure à 10 ns.

Le programme LabView spécialement développé pour cette expérience, permet la communication de la caméra avec un logiciel WiNspec/32. Cela permet de programmer automatiquement les différents temps de balayage « sonde-pompe » et d'enregistrer les spectres d'absorption

correspondants. Le traitement mathématique de ces spectres, avec et sans « pompe » - échantillon et référence, permet de visualiser les spectres d'absorption transitoire aux différents temps de balayage en temps réel.

La fenêtre temporelle d'ouverture de la caméra ICCD a été ajustée à environ 7-20 ns afin que le signal-sur-bruit soit maximal. En effet, il convient d'avoir une détection de signal la plus sensible possible, tout en évitant de saturer la caméra et de détecter trop l'émission de fluorescence de la dyade moléculaire.

La Figure A17 résume la synchronisation temporelle et son contrôle par le GINI.

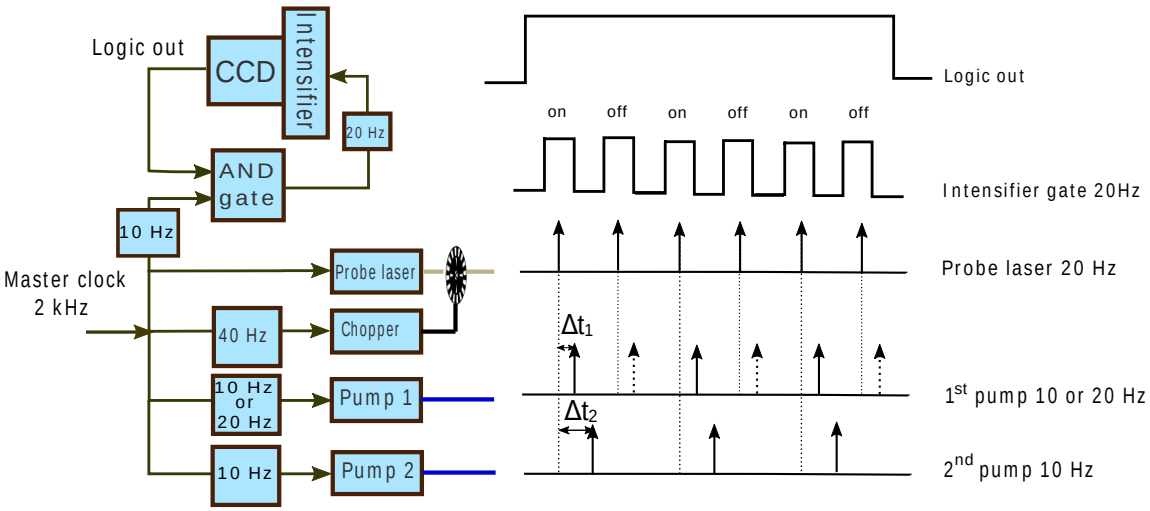


Figure A17 : *Synchronisation et contrôle temporel. Le panneau à gauche illustre le diagramme de bloc des dispositifs et comment ils sont synchronisés. A droite le contrôle temporel et la stratégie d'acquisition. La lumière continuum blanche sonde l'échantillon à 20 Hz, tout comme la fréquence d'acquisition du montage. Le premier laser « pompe » peut être répété au choix à une fréquence de 10 ou 20 Hz, et le second laser « pompe » tourne à une fréquence fixe de 10 Hz.*

Pour chaque séquence, 5 spectres d'absorption transitoire sont acquis et moyennés. C'est l'intégration minimale pour chaque délai temporel mesuré.

La technique expérimentale, présentée dans la Figure A16, consiste en :

-Un laser MOPO, utilisé comme second laser « pompe » avec une répétition de fréquence fixe de 10 Hz (MOPO-730 Quanta-Ray et oscillateur optique paramétrique OPO), pompé par un laser nanoseconde Nd:YAG, fournissant une irradiation réglable de 440 à 1800 nm avec une largeur d'impulsion d'environ 4 ns et une gigue temporelle inférieure à 2 ns.
-Un laser INDI, utilisé comme premier laser « pompe » (Quanta-Ray INDI-Series et OPO) à des modes de répétition de fréquence de 10 ou 20 Hz, pompé par un laser nanoseconde Nd:YAG, fournissant en continue une irradiation réglable de 210 à 2500 nm avec une largeur d'impulsion d'environ 4 ns et une gigue temporelle inférieure à 2 ns.
-Un laser « sonde » à lumière blanche continuum (STM-2-UV LEUKOS), utilisé à une vitesse de répétition de 2 kHz, qui est par la suite réduite à 20 Hz par un chopper optique. C'est un laser large-bande (350-2400 nm) de puissance de sortie d'environ 24,2 mW, de largeur d'environ 1 ns et de gigue temporelle inférieure à 10 ns.

-Une caméra CCD intensifiée (ICCD) (PI-MAX 4 Princeton Instrument) ayant un détecteur de 1024x256 pixels, de fréquence d'ouverture 20 Hz
-Un spectromètre (SPEX 270 M Jobin-Yvon)
-Une photodiode (THORLABS DET 10 A/M)
-Un chopper optique (THORLABS)
-Une cellule de référence contenant le mélange de solvant utilisé, et une cellule contenant la solution d'échantillon étudié. La solution d'échantillon peut être statique dans une cuvette ; ou circulée dans une cellule à circulation (cas des expériences « pompe-pompe-sonde » du système Ru-NDI/ascorbate de sodium).
Les cellules utilisées possèdent quatre faces transparentes, permettant aux deux lasers « pompes » d'arriver par des directions opposées, et à 90° de la direction de la lumière « sonde ».
-Un ensemble de lentilles et miroirs pour l'alignement des faisceaux lasers.

Les deux lasers d'excitation (INDI et MOPO) comporte un cristal d'yttrium-aluminium dopé au néodynium (Nd:YAG), le laser à l'état solide le plus largement utilisé. Un dispositif électro-optique (Q-switch) a été ajouté à la cavité afin de renforcer l'énergie des impulsions nanosecondes du laser. Durant l'opération de « Q-switching », la lampe flash excite les ions Nd pour former une importante population excitée, et générer une irradiation laser qui est réfléchie par les miroirs. Lorsque la puissance du laser atteint son maximum, le faisceau laser pénètre le miroir semi-perméable et passe dans l'OPO. La durée de l'impulsion résultante est de 4 ns et la puissance optique maximale atteint des dizaines de mégawatts. Cela permet la conversion de longueur d'onde grâce à plusieurs processus non-linéaires (doublement de fréquence, mélange de fréquence).

L'oscillateur optique paramétrique (OPO) utilise un cristal de béta Barium Borate (BBO) adapté à une phase de type I (axe optique permettant de régler le cristal comme milieu non-linéaire de propagation).
Les photons pompés de 335 nm, ce qui correspond à la troisième harmonique du laser Nd : YAG, sont décomposés en un signal (410-690 nm) et une réflexion (730-2000 nm) par des phénomènes optiques non-linéaires, de manière à satisfaire la loi de conservation de l'énergie :

$$hv(pompe) = hv(signal) + hv(réflexion)$$

Un dispositif à transfert de charges (CCD) est un ensemble de photodiodes (pixels photosensibles) qui sont électriquement polarisés afin de générer et de stocker les charges électriques au cours de l'exposition lumineuse. La lecture des charges électriques stockées a lieu en changeant la polarisation électrique des pixels, ce qui permet que les charges électriques soient alors transportées en dehors du détecteur et converties en une tension qui sera finalement digitalisée en une valeur numérique. La lecture est contrôlée par les composants électroniques à l'intérieur de la caméra. Une caméra intensifiée (ICCD) permet d'augmenter les capacités de détection de la lumière en plaçant un intensificateur en face de la caméra CCD chip30. La porte de l'intensificateur d'image est de minimum 3 ns, celui-ci peut servir d'obturateur très rapide et son gain est ajustable. La principale différence entre les deux détecteurs est que l'ICCD a un obturateur très rapide, mais cela implique également que la lumière disponible est limitée. En conséquence, la caméra CCD permet d'avoir des signaux plus sensibles, y compris le bruit et la fluorescence, à cause d'une largeur de porte plus grande (~1 ms).

Tout d'abord, les faisceaux des lasers monochromatiques MOPO et INDI de puissance de sortie supérieure à 500 mW, sont acheminés grâce à des miroirs et des lentilles, focalisés au travers de trous de diaphragme qui permettent de garder uniquement la partie homogène des faisceaux, et

passent à la fin au travers de lentilles cylindriques qui génèrent deux faisceaux plans horizontaux afin de couvrir l'ensemble de la surface de l'échantillon sondé dans une direction. Au cours du trajet, des densités optiques permettent de diminuer les puissances des faisceaux lasers à environ 56 mW pour le MOPO et environ 45 mW ou 95 mW pour le INDI en mode 10 Hz ou 20 Hz respectivement.

Afin de sonder l'absorption des échantillons excités par les lasers, le faisceau laser supercontinuum de 2 kHz de la « sonde » LEUKOS est dirigé par deux miroirs et focalisé au niveau de la fente du chopper optique qui tourne. La vitesse de rotation du chopper permet de diminuer la fréquence du laser « sonde » de 2 kHz à 20 Hz. La lumière passe ensuite dans une lentille, une partie est réfléchie vers un photo-détecteur qui envoie le signal à un oscilloscope, et le reste du faisceau « sonde » entre dans le centre d'une fibre optique. Cette fibre optique se sépare en deux parties, une qui va « sonder » l'absorption de la cellule contenant l'échantillon et l'autre de la cellule de référence. La lumière transmise par ces deux cellules va être acheminée par une fibre optique jusqu'au spectromètre, puis à la caméra ICCD.

Les expériences ont été menées dans une cuvette échantillon de 1 cm par 0,4 cm pour le système Ru-Ru ; alors que pour l'étude du système Ru-NDI, une cuvette à système de circulation de la solution d'échantillon a été utilisée.

- *Synthèse du complexe Ru-TTF :*

La synthèse du complexe Ru-TTF, décrite dans la Figure A17, a été réalisée par condensation entre une phénanthroline dione coordinée au $Ru(bpy)_2$ et un dérivé aldéhyde de triméthyl-TTF fourni par l'équipe de Dominique Lorcy de l'Université de Rennes. Les protocoles pour cette réaction ainsi que pour la synthèse du complexe phénanthroline dione-$Ru(bpy)_2$, ont été adaptés de la publication du groupe d'Ally Aukauloo,[226] et sont décrits à la suite.

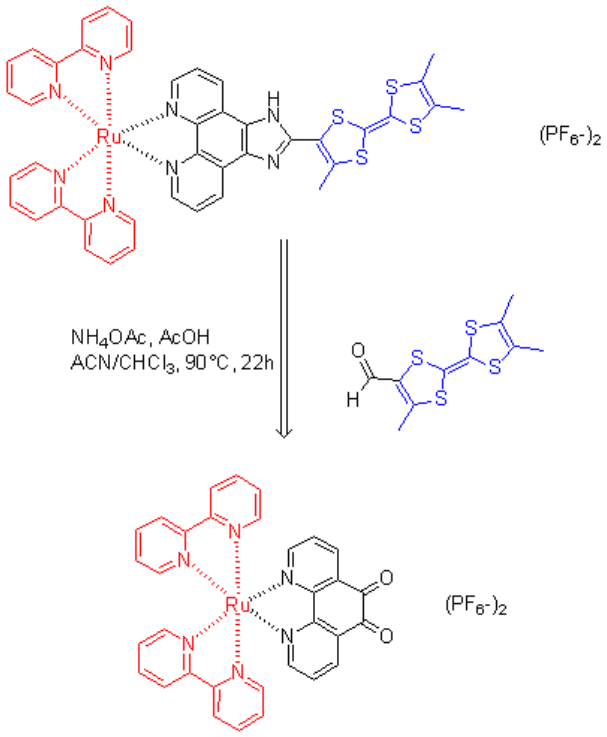


Figure A128 : *Voie de synthèse du complexe Ru-TTF*

<u>Synthèse de $(bpy)_2RuCl_2$</u>

$RuCl_3$ (1,00 g, 3,83 mmol), 2,2'-bipyridine (1,13 g, 7,28 mmol, 1,9 eq.) et LiCl (0,97 g, 23 mmol, 6 eq.) ont été dissouts dans 10 mL de DMF et chauffés dans le noir durant 24 heures sous atmosphère d'argon. La solution a été laissée à refroidir jusqu'à température ambiante et 100 mL d'acétone ont été ajoutés au ballon, qui a ensuite été placé à -20 °C toute une nuit. Le précipité formé a été filtré, lavé avec un minimum de méthanol, lavé abondamment avec du diéthyl éther et séché pour atteindre le produit.

<u>Synthèse de 1,10-phénanthroline-5,6-dione</u>

1,10-phénanthroline (5,00 g, 28 mmol) et NaBr (2,50 g, 28 mmol, 1 eq.) ont été dissouts dans 30 mL d'acide nitrique dans un ballon rodé à deux cols. Une ampoule à addition a été remplie avec 15 mL d'acide nitrique, qui ont été ajoutés à la solution en 15 min. Le mélange a été chauffé à reflux durant 4 heures, puis laissé à refroidir jusqu'à température ambiante et immergé dans 400 mL de glace. La solution a été neutralisée par une solution de NaOH 10 M, laissée réagir 30 min et le précipité jaune formé a été filtré, extrait avec du DCM, séché et recristallisé avec 450 mL de toluène pour atteindre le produit désiré. La caractérisation du produit correspond à ce qui a été reporté dans la littérature.[226]

Synthèse de $[(Bpy)_2Ru(phénanthroline\text{-}5,6\text{-}dione)]\ (PF6)_2$

Le composé $[(bpy)_2RuCl_2]$ (484 mg, 1 mmol) a été mis à réagir avec du nitrate d'argent (338 mg, 2 mmol, 2 eq.) dans le méthanol durant 2 heures. La solution a été filtrée afin d'enlever le précipité d'AgCl formé. 1,10 phénanthroline-5,6-dione (210 mg, 1 mmol, 1 eq.) a été ajouté au filtrat et le mélange a été chauffé à 70 °C dans le noir sous atmosphère d'argon. Après 3 heures de réaction, le solvant a été évaporé et le solide redissout dans un volume minimum de méthanol. Le produit désiré a été précipité par ajout goutte-à-goutte d'une solution aqueuse saturée d'hexafluorophosphate d'ammonium, et chromatographié sur une colonne d'alumine en utilisant l'acétonitrile comme éluant.

Synthèse de $[(Bpy)_2Ru(phen)Im\text{-}TTF]\ (PF6)_2$

Le composé $[(Bpy)_2Ru(phénanthroline\text{-}5,6\text{-}dione)]\ (PF6)_2$ (235,4 mg, 0,25 mmol) a été dissout dans 4 mL d'acétonitrile et 15 mL de chloroforme. L'ammonium acétate anhydre (400 mg, 5,2 mmol, 20 eq.), 4 mL d'acide acétique et le triméthyl tétrathiafulvalène formyle (68,6 mg, 0,25 mmol, 1 eq.) ont été ajoutés à la solution. Le mélange a été chauffé à 90 °C durant 22h dans le noir sous atmosphère d'azote. Les solvants ont été évaporés sous pression réduite. La solution restante a été ajoutée goutte-à-goutte à une solution aqueuse saturée d'hexafluorophosphate d'ammonium afin de faire précipiter le produit. Le précipité formé a été filtré et chromatographié sur alumine en utilisant le chloroforme et un gradient croissant de 0 % à 50 % de méthanol comme éluant.

Le complexe Ru-TTF n'a été obtenu avec succès car les caractérisations par RMN du proton (Fig. A19), du carbone (Fig. A20), RMN 2D proton/carbone (HSQC) (Fig. A21) ainsi que par spectrométrie de masse (Fig. A22), ne sont pas formelles quant à sa pureté.

- *Caractérisation du complexe Ru-TTF :*

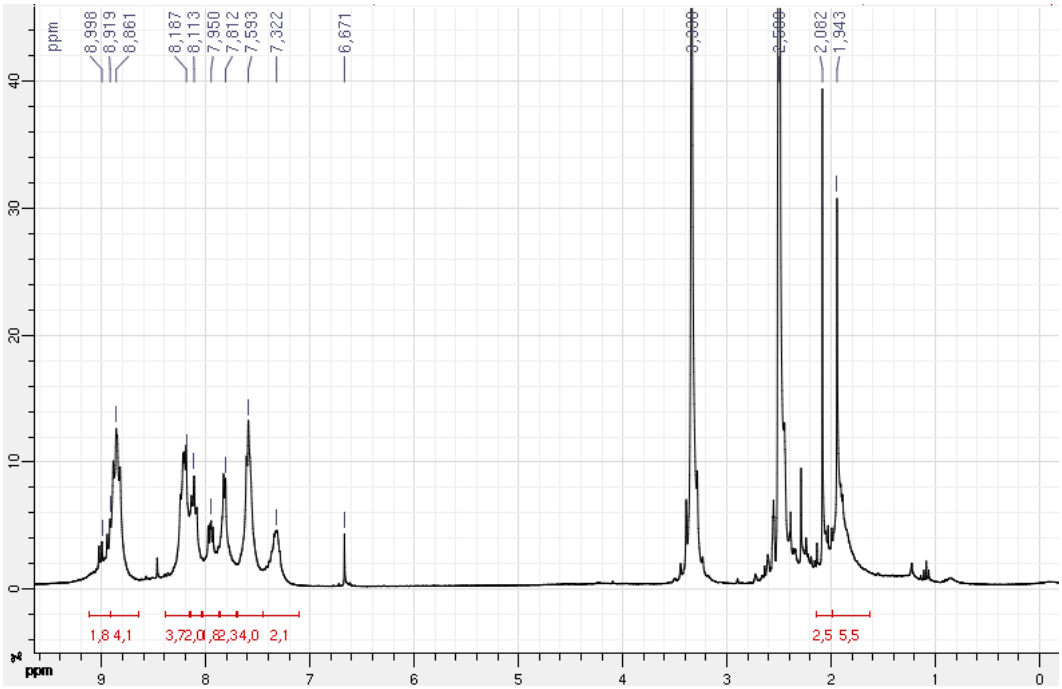


Figure A19: *^{1}H RMN du complexe Ru-TTF dans le DMSO (300 MHz)*

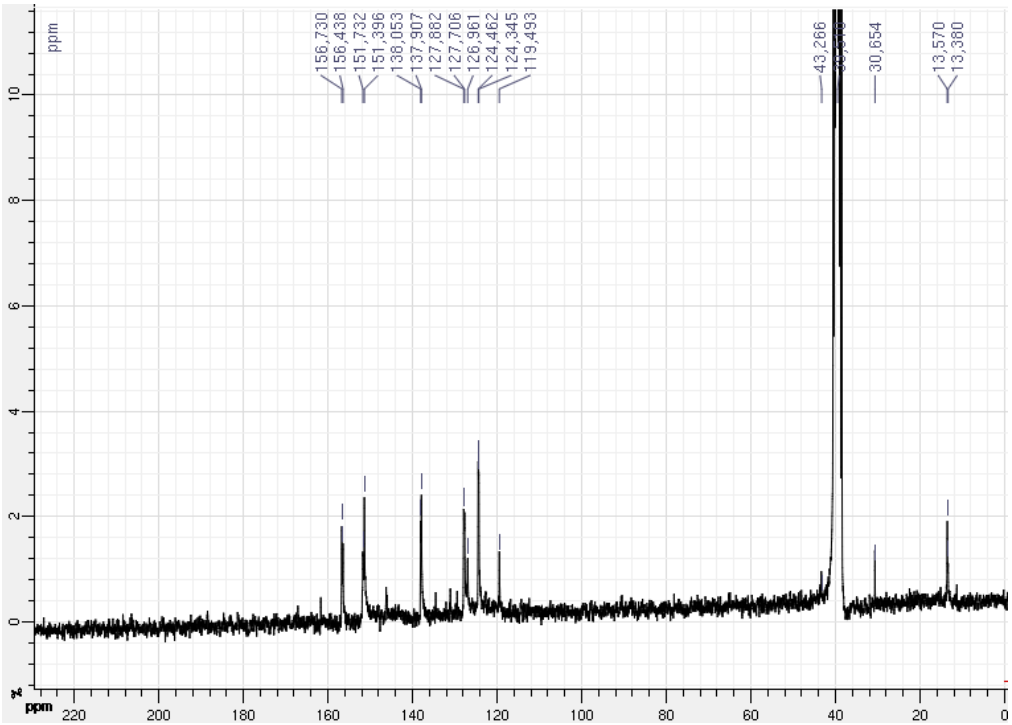


Figure A20 : *^{13}C RMN du complexe Ru-TTF dans le $CDCl_3$ (250 MHz)*

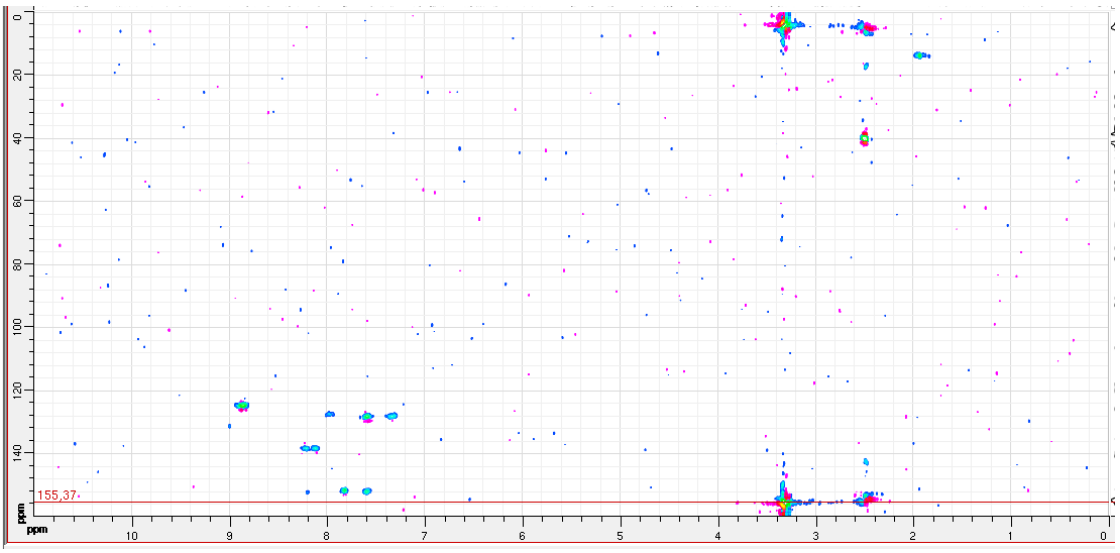


Figure A129 : *RMN HSQC ($^{1}H/^{13}C$) du complexe Ru-TTF dans le DMSO (400 MHz)*

Quant à l'analyse du complexe par spectrométrie de masse, elle a été réalisée en ElectroSpray Ionisation (ESI) mode positif (Fig. A22).

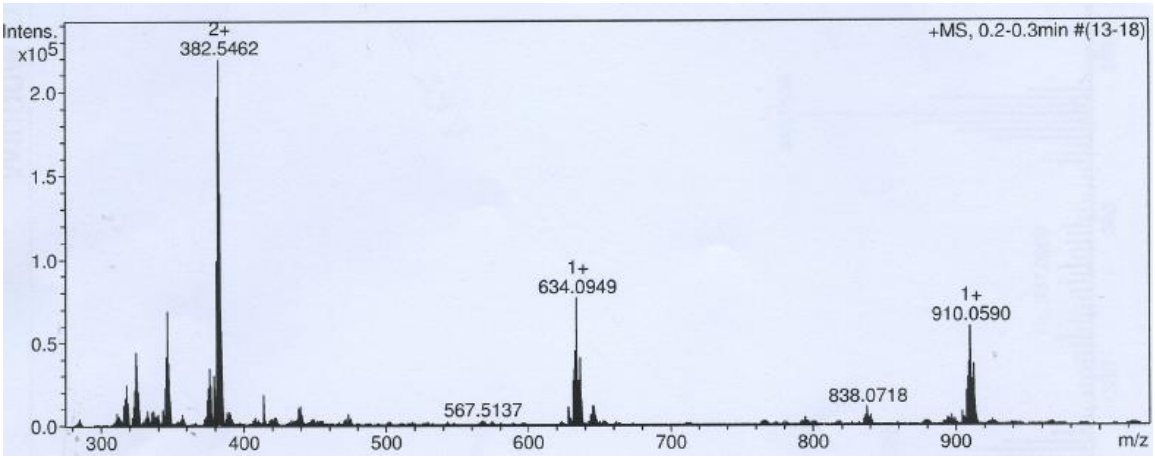


Figure A22 : *Analyse par spectrométrie de masse du complexe Ru-TTF (ESI mode Positif ; Nébuliser 4,0 bar ; Instrument microTOF-QII 10027)*

Les pics principaux ont pu être attribués à des espèces issues du clivage du complexe. Par exemple le pic principal de m/z= 382 (2+) correspond au complexe représenté dans la Fig. A22 gauche, dont la liaison double C=C du cœur TTF a été clivée, et ayant perdu le dernier méthyl (764 g/mol). Le pic à 910 (1+) correspond à ce même fragment mais avec un PF_6^- en plus, ce qui ramène la charge nette à 1+. Le pic de m/z= 643 (1+) correspond au complexe ayant perdu un ligand bipyridine et dont le second cycle du TTF a été clivé (634 g/mol) (Fig. 22 droite).

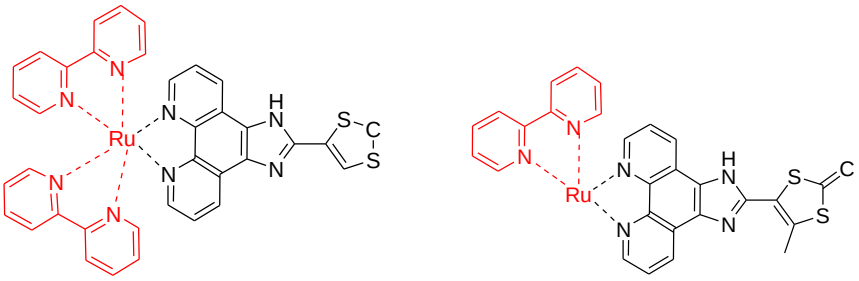


Figure A23 : *Structures proposées des fragments du complexe de Ru-TTF détectés par spectrométrie de masse de m/z= 382 (gauche) et de m/z= 643 (droite).*

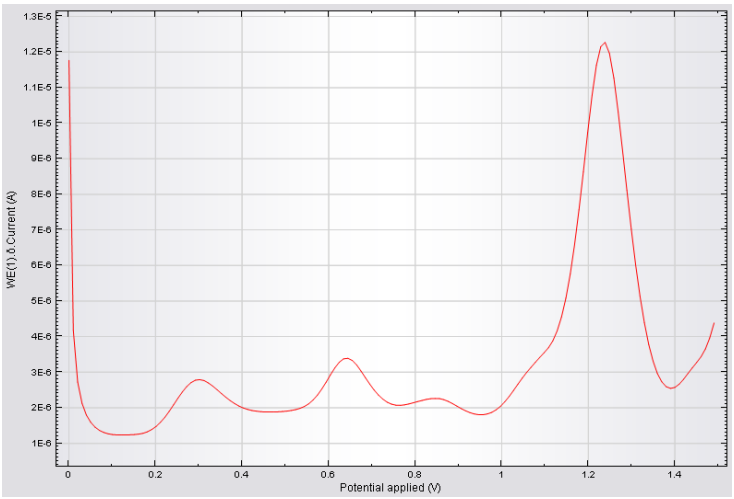


Figure A24 : *Voltamètre DPV du complexe Ru-TTF 0,5 mM dans l'ACN + 0,1 M $TBAPF_6$, de 0 V à +1,5 V, vitesse de scan 2 mV/s. Contre-électrode : Pt, électrode de référence : $Ag/AgNO_3$, électrode de travail : carbone vitreux*

- *Synthèse du ligand phénanthroline-imidazole-TTF :*

Deux voies de synthèse ont été envisagées pour le ligand phen-Im-TTF, comme illustré dans la Figure A25. En effet, la condensation de l'aldéhyde de TTF pouvait être envisagée soit avec la phénanthroline dione, soit avec la phénanthroline diamine.

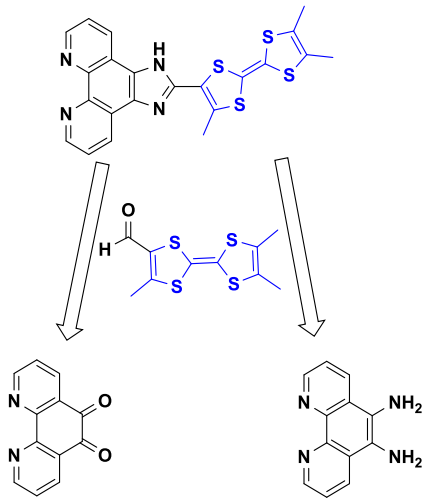


Figure A25 : *Les deux voies de synthèse envisagées pour accéder au ligand Phen-Im-TTF.*

La voie de synthèse à partir de la phénanthroline dione a été la première à être testée en utilisant le même protocole de synthèse que le complexe Ru-TTF. Plusieurs tentatives de réaction à partir de la phen-dione ont été tentées, à des températures allant de 80 °C à 120 °C et pour des temps de réaction de 30 min à 7h, dans l'acide acétique et en utilisant le l'acétate d'ammonium NH_4OAc comme réactif. Malheureusement le ligand désiré n'a jamais été obtenu par cette voie.

La phénanthroline diamine a donc été utilisée comme réactif de départ, à la place de la phénanthroline dione. Le protocole utilisé a été celui reporté pour la synthèse de la dyade TTF-TCNAQ, par condensation d'un dérivé aldéhyde du TCNAQ et d'un dérivé diamine aromatique du TTF.[298]
Le ligand semble avoir été obtenu avec succès et a été caractérisé par ^{1}H RMN (Fig. A26), ^{13}C RMN (Fig. A27) et par analyse élémentaire (Fig. A28). Toutefois l'analyse élémentaire ne correspond pas tout à fait à la structure du ligand proposé. Nous pensons que celui-ci a pu se dégrader en partie.

Protocole : A une solution de 1,10-Phénanthroline-5,6-diamine (35 mg, 0,15 mmol) dans le nitrobenzène (10 ml) a été ajouté lentement et sous agitation une solution de triméthyl tétrathiafulvarène formyle (41 mg, 0,15 mmol, 1 eq.) dans le nitrobenzène (7,5 ml). Le mélange a été chauffé à 150 °C dans le noir sous atmosphère d'azote jusqu'à ce que les CCM du mélange ne montrent plus de réactifs de départ. Le solvant a été évaporé sous pression réduite et en chauffant le milieu. Le produit brut a été purifié par chromatographie sur silice avec $CHCl_3$ comme éluant, permettant de former le produit. ^{1}H RMN. (360 MHz, $CDCl_3$) : δ =9,55 (d, 2H) ; 9,27 (d, 2H) ; 7,77 (m, 2H) ; 1,18 (s, 6H) ; 0,81 (s, 3H). ^{13}C RMN. (250 MHz, $CDCl_3$) : δ =153,1 ; 133,7 ; 124,5 ; 29,8 ; 15,4.

[298] J. Wu, S.-X. Liu, A. Neels, F. Le Derf, M. Salle, et S. DecurtiNs, *Tetrahedron,* **2007**, *63*, 11282

- *Caractérisation du ligand phen-Im-TTF :*

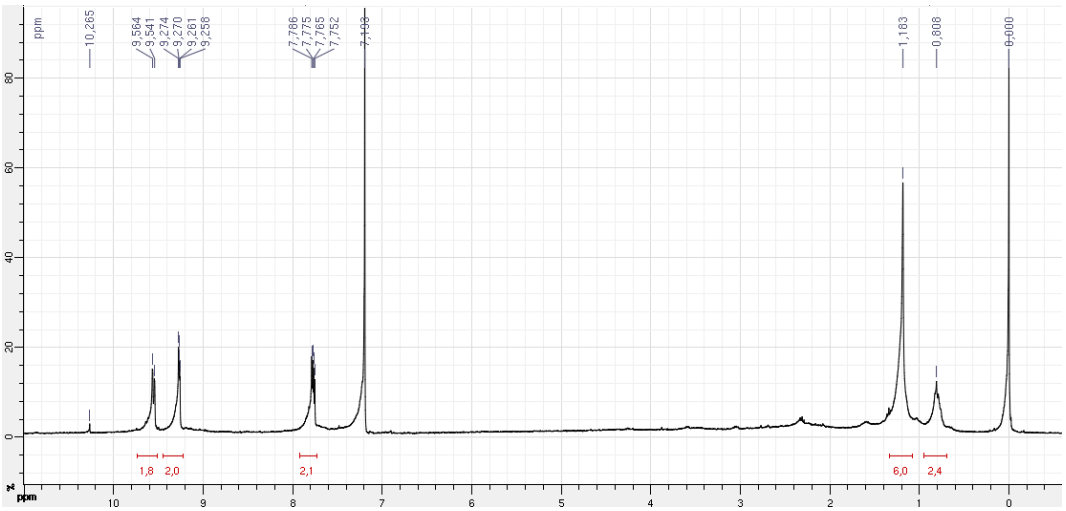


Figure A26 : *^{1}H RMN du ligand phénanthroline-Imidazole-TTF dans le $CDCl_3$ (360 MHz)*

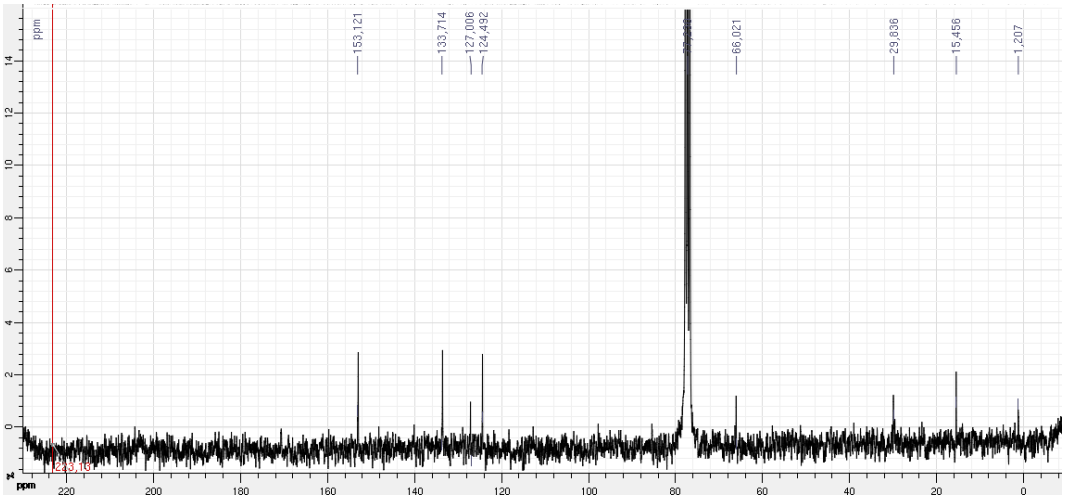


Figure A27 : *^{13}C RMN du ligand phenanthroline-Imidazole-TTF dans le $CDCl_3$ (250 MHz)*

La Figure A27 représente la ^{1}H RMN du réactif de départ triméthyl tétrathiafulvalène formyle (TMTTF-CHO), dont la consommation au cours de la réaction chimique a été suivie par CCM et ^{1}H RMN.[299]

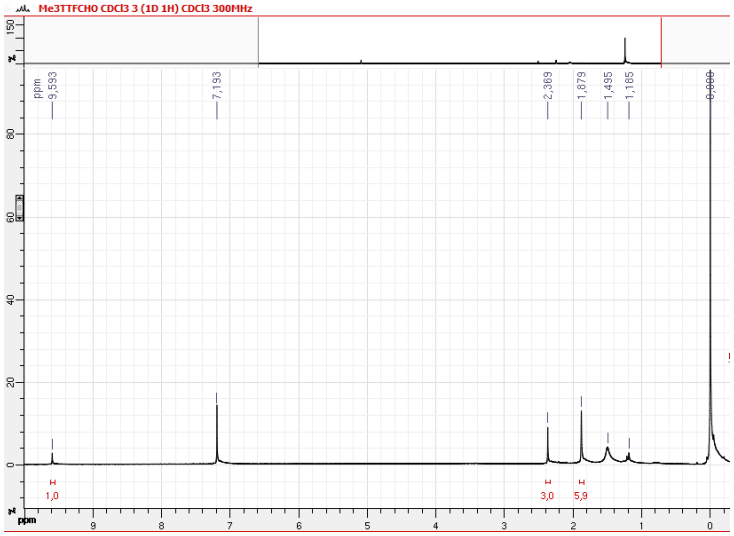


Figure A28: *^{1}H RMN du TMTTF-CHO dans le $CDCl_3$ (300 MHz)*

Elément	Mesure (théorie) en %
Carbone	55,32 (56,87)
Azote	15,71 (12,06)
Souffre	5,42 (27,60)
Hydrogène	(3,47)

Figure A29 : *Analyse élémentaire du ligand phénanthroline-Imidazole-TTF*

On peut voir que les pourcentages mesurés de carbone et d'azote dans l'échantillon correspondent aux concentrations théoriques calculées de ces atomes dans le ligand phénanthroline-Imidazole-TTF. Seule la quantité de souffre diffère entre l'échantillon et la théorie. Le TTF est capable de dimériser en formant des ponts disulfures. Nous pensons donc que notre échantillon a pu se dégrader en partie et que des ponts disulfures se sont formés entre unités de TTF.

[299] A. Dolbecq, A. Guirauden, M. Fourmigué, K. Boubekeur, P. Batail, M.-M. Rohmer, M. Bénard, C. Coulon, M. Sallé, et P. Blanchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, *0*, 1241

- *Calcul du transfert d'énergie par FRET entre le Ru* et l'unité NDI$^{\bullet-}$:*

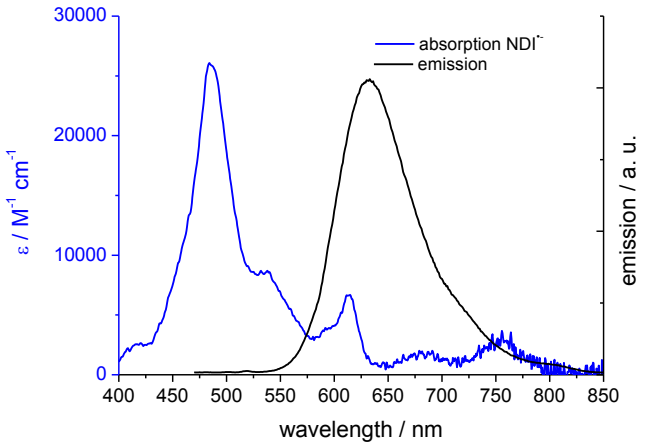


Figure A30: *Chevauchement spectral entre l'émission du Ru-NDI (noir) et l'absorption du NDI$^{\bullet-}$ (bleu).*

Nous avons donc calculé la distance à laquelle le taux de désactivation par transfert d'énergie était égal au taux de désactivation en l'absence de transfert énergétique, ce qu'on appelle le rayon critique de Forster :[300]

$$R_0 = 0{,}2108 * (n^{-4} \cdot Q_d \cdot k^2 \cdot J)^{1/6} \text{ (en Å).}$$ [301]

Où n est l'indice de réfraction, pour le mélange 50/50 eau/acétonitrile mixture nous avons pris n= 1,344 ;[302] Q_d le rendement quantique d'émission du donneur, la valeur de 0,042 dans l'eau a été utilisée ;[303] k^2 est un facteur statistique valant 2/3 et J l'intégral de chevauchement :

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} I_\lambda(\lambda) \cdot \varepsilon_\lambda(\lambda) \cdot \lambda^4 \, d\lambda$$

Où $I_\lambda(\lambda)$ est le spectre de fluorescence normalisé :

$$I_\lambda = \frac{F_D(\lambda)}{\int_{-\infty}^{+\infty} F_D(\lambda) d\lambda}$$

Et $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'extinction molaire du NDI$^{\bullet-}$.[286]

Ainsi, si l'on hypothèse que R_0 vaut environ 20 Å, τ vaut 180 ns et que la réaction avec l'ascorbate est la même pour le premier et le second flash (processus 5, $k_d(5)$ vaut environ 4 .10^7 s^{-1}),

$$k_{FRET} = 1/\tau \, (R_0/R)^6 \sim 2 \ .10^7 \text{ s}^{-1}$$

[300] F. J. Kleima, E. Hofmann, B. Gobets, I. H. M. van Stokkum, R. van Grondelle, K. Diederichs, et H. Van Amerongen, *Biophys. J.*, **2000**, 78, 344

[301] I. L. Medintz et N. Hildebrandt, *FRET - Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications*, John Wiley & Sons, **2013**

[302] N. An, B. Zhuang, M. Li, Y. Lu and Z.-G. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 10701

[303] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. Vonzelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85

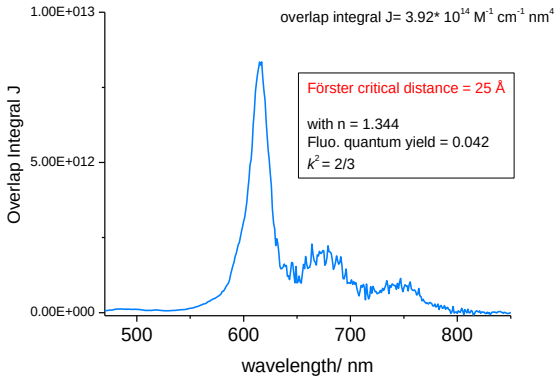


Figure A31 : *Intégrale de chevauchement pour le calcul du rayon critique de Forster pour le transfert d'énergie entre l'unité Ru^{II}* et l'unité $NDI^{\bullet-}$.*

Une limite maximale pour le rendement quantique de FRET peut être donnée:

$$\Phi_{FRET} = k_{FRET} / (k_{d2} + k_{FRET} + k(3)) < 28\%$$