



**HAL**  
open science

# Systèmes moléculaires pour la production d'hydrogène photo-induite dans l'eau associant des catalyseurs de cobalt à un photosensibilisateur de ruthénium ou un colorant organique

Robin Gueret

► **To cite this version:**

Robin Gueret. Systèmes moléculaires pour la production d'hydrogène photo-induite dans l'eau associant des catalyseurs de cobalt à un photosensibilisateur de ruthénium ou un colorant organique. Chimie inorganique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAV074 . tel-02394768

**HAL Id: tel-02394768**

**<https://theses.hal.science/tel-02394768>**

Submitted on 5 Dec 2019

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

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



## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Chimie inorganique et Bio inorganique

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Robin GUERET**

Thèse dirigée par **Marie-noelle COLLOMB (EDCSV)**, Chargé de recherche, CNRS, et

codirigée par **Jerome FORTAGE**

préparée au sein du **Laboratoire Département de Chimie Moléculaire**

dans l'**École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant**

**Systèmes moléculaires pour la production d'hydrogène photo-induite dans l'eau associant des catalyseurs de cobalt à un photosensibilisateur de ruthénium ou un colorant organique**

**Molecular systems for photo-induced hydrogen production from water involving cobalt catalysts and a ruthénium photosensitizer or an organic dye**

Thèse soutenue publiquement le **4 décembre 2017**, devant le jury composé de :

**Madame MARIE-NOELLE COLLOMB**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES, Directeur de thèse

**Monsieur WINFRIED LEIBL**

INGENIEUR, CEA DE SACLAY, Examineur

**Madame SOPHIE TINGRY**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION LANGUEDOC-ROUSSILLON, Rapporteur

**Monsieur ALLY AUKAULOO**

PROFESSEUR, UNIVERSITE PARIS-SUD, Rapporteur

**Monsieur MICHAEL HOLZINGER**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES, Président

**Monsieur JEROME FORTAGE**

CHARGE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES, Examineur



# Remerciements

---

En premier lieu, mes remerciements vont aux Dr Marie Noëlle Collomb et Jérôme Fortage, pour leur accueil et leur confiance durant ces trois années de thèse. Leur aide et leur expérience dans leurs domaines respectifs m'ont énormément apporté aux cours de mes stages et de ma thèse.

Je remercie également tous ceux qui ont collaboré à ces travaux, les Dr/Pr Allan Blackman, Warrick Lo d'Auckland, James Crowley de l'Université d'Otago ainsi que les Dr Laurélie Poulard et Philippe Lainé de l'Université Paris Diderot. J'associe à ces remerciements l'équipe du LASIR de Lille, les Dr Michel Sliwa et Mateusz Rebarz, Jaques Pécaut du CEA Grenoble ainsi que le Dr Jérôme Chauvin et le Pr Fabrice Thomas de l'Université Grenoble Alpes.

Merci aux Dr Sophie Tingry de l'université de Montpellier et au Pr Ally Aukauloo de l'université de Paris Sud, ainsi que les Dr Wilfried Leibl de Paris Sud et Michael Holzinger de l'Université Grenoble Alpes pour avoir évalué et validé mes travaux.

Un grand merci à toute l'équipe du Laboratoire CIRe pour m'avoir accueilli au cours de ces trois années. Je pense en particulier à mes co-thésards, anciens et nouveaux, Bertrand, Matthew, Déborah et Rajaa qui m'ont passé le flambeau, et Long et Daniela qui l'ont porté avec moi. Je n'oublie pas les Post-docs, Yohan, ainsi que Eric et Martina, mes deux colloqs de bureau qui m'ont supporté deux ans. A tous je vous remercie pour vos conseils, votre aide, la bonne ambiance du labo, et surtout pour les discussions "scientifiques" finissant invariablement en anecdotes de soirées et en colloques sur le thème culinaire.

Je suis également reconnaissant envers Selim et Florian, pour leurs innombrables astuces qui font souvent la différence entre échec et réussite, ainsi que pour leur aide et leur patience avec tous les appareils que j'ai utilisés, et parfois malmenés, pendant ces trois ans.

J'ai certes énormément appris de mes aînés pendant cette thèse, mais j'ai tout autant appris en transmettant ce savoir. Merci donc à mes stagiaires Matthew, Baptiste et le dernier en date Xabier, avec qui j'ai partagé ma paillasse la journée, vidé des litres de solvants en colonnes, et aussi quelques bières le soir.

La vie ne se limitant pas à la paillasse et à la boîte à gants, ma gratitude va aussi à mes ami(e)s : Flo, Rémy, Marianne, Thibaut, Aoife, Nico, Yassine, Tommy, Camille et tous les autres, merci pour ces innombrables moments partagés, bons ou difficiles, la plupart du temps hilarants . Merci à ma belle famille, présente depuis 6 ans maintenant, pour leur soutien et aussi pour m'avoir laissé squatter tous ces étés, et mes beaux frères, à cheval entre famille et amis.

Je remercie de tout cœur ma famille, soutien indéfectible présent depuis aussi loin que je me souviens, qui m'a laissé choisir ma voie en toute liberté, et qui m'a aidé tout au long de ce long chemin. Ce manuscrit vous est dédié, à vous ainsi qu'à celles qui parties trop tôt pour en voir l'aboutissement.

Pour finir, merci à celle qui me supporte avec le sourire et qui partage ma vie depuis plus de 6 ans, grâce à toi, la vie était clairement faite de beaucoup plus de hauts que de bas.



# Sommaire

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I</b> : Systèmes moléculaires pour la production photocatalytique de H <sub>2</sub> - Etat de l'art.....	5
I Introduction .....	7
II Aspects mécanistiques fondamentaux des systèmes photocatalytiques moléculaires en solution homogène .....	8
II.1. Cycles catalytiques du photosensibilisateur et du catalyseur.....	8
II.2. Les Donneurs d'électrons Sacrificiels (DS).....	10
II.3. Propriétés du ruthénium(II) trisbipyridine et des colorants organiques utilisés dans les systèmes photocatalytiques moléculaires en solution homogène.....	11
II.3.a. Le [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> , photosensibilisateur de référence.....	11
II.3.b. Les colorants organiques, une alternative potentielle à <b>Ru</b> .....	12
III Evolution des systèmes photocatalytiques moléculaires.....	15
IV Systèmes moléculaires actifs dans l'eau utilisant des catalyseurs de cobalt .....	15
V Systèmes moléculaires utilisant des photosensibilisateurs basés sur des colorants organiques associés à des catalyseurs de métaux de transition.....	20
V.1. Systèmes utilisant des colorants de type xanthène et acridiniums.....	20
V.1.a. Catalyseurs de type cobaloxime et dérivés .....	20
V.1.b. Catalyseurs de Fer-thiolate et hydrogénase.....	27
V.1.c. Complexes de nickel à ligand soufrés ou phosphorés.....	28
V.1.d. Catalyseurs de fer, nickel et cobalt portant des ligands polypyridiniques.....	31
V.1.e. Conclusion .....	35
V.2. Systèmes utilisant un colorant de type pérylène mono-imide.....	35
V.3. Systèmes utilisant un photosensibilisateur bodipy .....	36
V.3.a. Dyades cobaloximes–bodipy .....	37
V.3.b. Systèmes cobaloxime/bodipy à composants séparés.....	39
V.3.c. Conclusion .....	41
VI Photocathodes basées sur des colorants organiques pour la production photocatalytique de H <sub>2</sub> .....	43
Conclusion.....	48
Bibliographie .....	49
<b>Chapitre II</b> : Propriétés électrochimiques et spectroscopiques des complexes polypyridiniques de cobalt(III) [Co <sup>III</sup> (N4Py)(X)] <sup>n+</sup> . Utilisation comme catalyseur en photocatalyse de production d'hydrogène en milieu aqueux en association avec le photosensibilisateur [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> .....	55
I Introduction .....	57
II Synthèse des complexes [Co <sup>III</sup> (N4Py)(X)] <sup>n+</sup> .....	57

III Propriétés électrochimiques et spectroscopiques des catalyseurs polypyridiniques [Co(N4Py)(X)] <sup>n+</sup> en milieu organique (MeCN) et des espèces réduites de cobalt(II) et de cobalt(I) électrogénérées .....	59
II.1. Complexes de cobalt(III) .....	59
II.2. Génération par électrolyses exhaustives des espèces réduites de cobalt(II) et caractérisation par spectroscopies d'absorption UV-visible et RPE.....	63
II.3. Génération par électrolyses exhaustives des espèces réduites de cobalt(I) et caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible .....	65
IV Caractérisations spectroscopiques des complexes [Co <sup>III</sup> (N4Py)(X)] <sup>n+</sup> et [Co <sup>II</sup> (N4Py)(X)] <sup>n+</sup> en milieu aqueux .....	67
IV.1. A pH 4,0 dans le tampon H <sub>2</sub> A/NaHA.....	67
IV.2. Dans l'eau à pH 7,0 contenant l'électrolyte support NaNO <sub>3</sub> .....	69
V Production d'hydrogène photocatalytique en milieu aqueux .....	71
VI Etude mécanistique du système [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> /[Co(N4Py)(X)] <sup>n+</sup> /H <sub>2</sub> A/NaHA par spectroscopie d'absorption transitoire.....	77
VII Mécanisme proposé pour la génération photocatalytique de H <sub>2</sub> par le système [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> /[Co(N4Py)(X)] <sup>n+</sup> /H <sub>2</sub> A/NaHA.....	80
VIII Conclusion.....	81
Bibliographie .....	83

**Chapitre III** : Complexe de cobalt(III) tétraaza macrocyclique [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> : étude de sa structure électronique et utilisation comme catalyseur en photocatalyse de production d'hydrogène en milieu aqueux en association avec le photosensibilisateur [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> .....

I Introduction .....	87
II Synthèse et caractérisation du complexe [Zn(CR14)(Cl)] <sup>+</sup> .....	89
III Propriétés électrochimiques et spectroscopiques du complexe [Zn(CR14)(Cl)] <sup>+</sup> dans CH <sub>3</sub> CN, comparaison avec les complexes analogues de cobalt et nickel.....	91
IV Etudes TD DFT sur la structure électronique des complexes [Co(CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> et [Zn(CR14)(Cl)] <sup>+</sup> sous leur formes initiale et réduite .....	95
IV.1. Etude DFT et TD-DFT sur les formes initiale, mono et bis réduite du complexe [Co(CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3+/2+/+</sup> .....	95
IV.2. Etude TD-DFT sur les formes initiale et mono-réduite du complexe [Zn <sup>II</sup> (CR14)(Cl)] <sup>+</sup> .....	98
V Etude de l'activité photocatalytique de production d'hydrogène avec le système <b>Ru</b> /[Co(CR14)(Cl) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>1</b> )/H <sub>2</sub> A/NaHA.....	99
VI Etude mécanistique du système <b>Ru</b> /[Co(CR14)(Cl) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup> ( <b>1</b> )/NaHA/ H <sub>2</sub> A par spectroscopie d'absorption transitoire. ....	104
VII Mécanisme proposé pour la génération photocatalytique de H <sub>2</sub> .....	108
VIII Conclusion.....	110
Bibliographie .....	111

**Chapitre IV** : Propriétés électrochimiques, spectroscopiques du complexe de cobalt(II) pentaaza macrocyclique et utilisation comme catalyseur en photocatalyse de production de H<sub>2</sub> en association avec le photosensibilisateur [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>..... 113

I	Introduction .....	115
II	Synthèse et caractérisation des complexes macrocycliques portant le ligand CR15 .....	116
III	Propriétés électrochimiques des complexes 2-5.....	119
III.1.	Description générale des voltammétries cycliques des complexes.....	119
III.2.	Electrogénération de l'état réduit du complexe [Co(CR15)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ( <b>2</b> ) dans MeCN, caractérisation spectroscopique et étude de sa structure électronique par DFT.....	122
III.3.	Propriétés électrochimiques de 2 en milieu aqueux. ....	124
IV	Etude de l'activité photocatalytique de production d'hydrogène avec le système Ru/2/H <sub>2</sub> A/NaHA.....	126
V	Etude mécanistique du système [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> /2/NaHA/H <sub>2</sub> A par mesures photophysiques... ..	133
VI	Conclusion.....	137
	Bibliographie .....	139

**Chapitre V** : Le triazatriangulénium, un photosensibilisateur organique comme substitut au [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>: vers des systèmes photocatalytiques de production d'hydrogène dans l'eau sans métaux rares ..... 141

I	Introduction .....	143
II	Bref historique de la synthèse et des propriétés des colorants de la famille des cations trianguléniums. ....	144
II.1.	Synthèse des cations trianguléniums .....	144
II.2.	Propriétés et applications des cations trianguléniums .....	145
III	Propriétés spectroscopiques et électrochimiques d'un nouveau dérivé de la famille des trianguléniums: le tris(ethoxyéthanol)triazatriangulénium [TATA(EE) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>TATA</b> <sup>+</sup> ).....	147
III.1.	Propriétés spectroscopiques et photosphysiques du <b>TATA</b> <sup>+</sup> .....	147
III.2.	Propriétés électrochimiques dans l'acétonitrile de <b>TATA</b> <sup>+</sup> : électrogénération et caractérisation de l'état réduit <b>TATA</b> <sup>•</sup> .....	149
IV	Performances photocatalytiques de production d'hydrogène du système <b>TATA</b> <sup>+</sup> /[Co(CR14)(Cl) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>1</b> )/NaHA/H <sub>2</sub> A.....	153
IV.1.	Optimisation des conditions.....	153
IV.1.a.	Concentration d'ascorbate.....	153
IV.1.b.	Optimisation du pH.....	155
IV.2.	Etude de l'activité catalytique du système <b>TATA</b> <sup>+</sup> / <b>1</b> /H <sub>2</sub> A/NaHA en conditions optimisées et comparaison avec celle du <b>Ru</b> .....	157
V	Etude mécanistique du système <b>TATA</b> <sup>+</sup> /[Co(CR14)(Cl) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>1</b> )/NaHA/H <sub>2</sub> A par mesures photophysiques .....	163



V.1. Détermination des cinétiques de quenching de l'état excité du TATA <sup>+</sup> par l'ascorbate de sodium et le catalyseur.....	163
V.2. Etude du mécanisme du système TATA <sup>+</sup> /1/NaHA/H <sub>2</sub> A par spectroscopie d'absorption transitoire.....	164
VI Conclusion.....	167
Bibliographie .....	168
<b><u>Conclusion générale</u></b> .....	171
<b><u>Experimental section</u></b> .....	175
I. Material and generals .....	176
I.1 Reagents.....	176
I.2 Apparatus and softwares.....	176
I.2.a. Analyses.....	176
I.2.b. Electrochemistry.....	177
II. Synthesis.....	178
II.1 Synthetic procedures.....	178
II.2 <sup>1</sup> H NMR Data .....	180
II.3 X-ray structure determination.....	181
II.4 DFT calculations.....	183
III. Hydrogen production.....	184
III.1 General procedure for photocatalytic hydrogen generation.....	184
III.1.a. Procedure used in the chapters II-IV .....	184
III.1.b. Procedure modification for Chapter V .....	185
III.2 Determination of the turnover number (TON).....	185
III.3 Mercury poisoning experiments .....	186
IV. Photophysics .....	187
IV.1 Stern-Volmer plot.....	187
IV.2 Calculation of quantum yield of Ru <sup>I</sup> formation (Chapter III) .....	187
IV.2.a. Quenching of [Ru <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> (Ru) by [Co <sup>II</sup> (CR15)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ( <b>2</b> ) (Chapter IV).....	188
IV.2.b. Quenching of TATA(EE) <sub>3</sub> (TATA <sup>+</sup> ) by [Co <sup>II</sup> (CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ( <b>1</b> ).....	188
IV.3 Nanosecond transient absorption spectroscopy .....	188
IV.3.a. Systems using [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> as PS.....	188
IV.3.b. System using TATA(EE) <sub>3</sub> as PS.....	189
References .....	190





# Introduction générale

---

Notre société actuelle est issue de l'essor de l'industrialisation massive de l'occident au XIX et XXe siècle, qui lui-même repose sur l'utilisation massive des énergies fossiles, tel que gaz, pétrole et charbon entre autres. Cela a eu pour conséquences un rejet massif de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, tel que le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , ainsi qu'une lutte pour contrôler ces sources qui a grandement contribué à façonner le monde géopolitique tel que nous le connaissons. De plus, cette consommation effrénée finira bientôt par avoir raison des réserves de carburants fossiles de la planète accumulées durant plusieurs centaines de millions d'années de photosynthèse. Aujourd'hui, l'urgence est donc grande de rompre avec notre dépendance vis-à-vis de ces énergies et de s'orienter vers des énergies alternatives. Cependant, la transition à laquelle nous faisons face est difficile à plus d'un titre, car elle nécessite non seulement de remplacer une source d'énergie à haut rendement, établie depuis plusieurs siècles, donc exploitée très efficacement, mais également de changer considérablement notre mode de vie actuel.

L'hydrogène moléculaire ( $\text{H}_2$ ) est considéré comme un vecteur d'énergie particulièrement attrayant pour le futur et représente une bonne alternative aux combustibles fossiles.  $\text{H}_2$  est par ailleurs une bonne façon de stocker de l'énergie dans une liaison chimique dans le cadre des énergies renouvelables presque toutes intermittentes. En effet, son utilisation dans une pile à combustible génère une grande quantité d'énergie (électrique) à la demande tout en rejetant seulement de l'eau comme sous-produit. Actuellement, environ 95 % de la production mondiale actuelle d' $\text{H}_2$  est produit industriellement par vaporéformage du méthane, procédé très coûteux en énergie (hautes températures et pressions), et qui génère du  $\text{CO}_2$ . Sa production par dissociation de l'eau en ses constituants moléculaires de base,  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ , en utilisant la lumière du soleil représente une alternative «durable» à ce procédé, qui suscite un très grand intérêt de la communauté scientifique.

Dans ce contexte, ces travaux de thèse sont centrés sur la production photo-induite de  $\text{H}_2$  au moyen de systèmes moléculaires en milieu homogène purement aqueux. Ces systèmes sont constitués de l'association d'un catalyseur de réduction des protons à base de différents complexes de cobalt, d'un photosensibilisateur en charge d'absorber l'énergie lumineuse à base de ruthénium tris-bipyridine ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ) ou d'un colorant organique, et d'un donneur d'électrons sacrificiel, l'ascorbate ( $\text{HA}^-$ ), qui fournit les électrons au système. Dans l'optique d'une approche durable, l'enjeu actuel de ces systèmes réside en l'emploi d'éléments abondants pour ses constituants, ainsi qu'en leur efficacité et stabilité en milieu purement aqueux.

Le premier chapitre de ce manuscrit présentera un état de l'art des systèmes photocatalytiques moléculaires pour la production d' $\text{H}_2$  principalement en solution homogène. Les aspects mécanistiques fondamentaux seront tout d'abord rappelés puis les propriétés des photosensibilisateurs utilisés dans les systèmes photocatalytiques décrits dans ce manuscrit. Les systèmes moléculaires homogènes actifs en milieu aqueux de la littérature utilisant des catalyseurs de cobalt seront ensuite détaillés. Ce chapitre se poursuivra par une revue exhaustive des systèmes moléculaires homogènes associant des photosensibilisateurs organiques et des

catalyseurs sans métaux nobles et s'achèvera par les rares exemples de photocathodes dérivées de ces systèmes moléculaires.

Le second chapitre sera consacré à l'étude des propriétés électrochimiques et spectroscopiques (absorption UV-Visible et RPE) d'une série de complexes de cobalt(III) portant un ligand pentadentatetétrapyridinique N4Py,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})\text{X}]^{\text{n}+}$ , ( $\text{X} = \text{MeCN}, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-, \text{N}_3^-$ ) et de leurs espèces réduites de cobalt(II) et cobalt(I) en milieu organique et aqueux. L'activité catalytique de ces complexes vis-à-vis de la réduction photo-induite des protons sera ensuite évaluée en milieu aqueux en association avec le photosensibilisateur  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Finalement les premières étapes du mécanisme photocatalytique seront mises en lumière par spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle nanoseconde.

Le troisième chapitre présentera l'étude d'un catalyseur très actif pour la réduction des protons en  $\text{H}_2$  en milieu aqueux précédemment publié par notre groupe, le complexe de cobalt(III) à ligand tétraazamacrocyclique,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$ . Afin d'obtenir des informations sur la nature des états réduits de ce complexe, espèces clés impliquées dans la catalyse, la structure électronique de ce complexe et de ses états réduits de cobalt(II) et de cobalt(I) ont été étudiées par DFT et comparées à celle du dérivé  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]$  portant l'ion rédox inactif zinc(II). L'activité photocatalytique du système utilisant le catalyseur  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$  en association avec le  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et l'ascorbate en milieu aqueux sera ensuite discutée, en particulier en évaluant l'impact de la variation des concentrations relatives des différents composants sur les performances de production de  $\text{H}_2$ . Ces résultats seront complétés par une étude de spectroscopie d'absorption transitoire afin d'être en mesure de proposer un mécanisme catalytique de production de  $\text{H}_2$ .

Dans le quatrième chapitre, étant donné les excellentes performances du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$  comme catalyseur de réduction des protons en milieu aqueux, nous nous sommes intéressés à d'autres membres de cette famille de complexes portant un ligand pentaaza macrocyclique. La synthèse d'une série de catalyseurs  $[\text{M}(\text{CR15})(\text{X})_2]^{\text{n}+}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \text{MeCN}$ ) ainsi que leurs propriétés électrochimiques seront tout d'abord présentées en milieu organique et aqueux. La seconde partie du chapitre met l'accent sur l'évaluation de leur activité catalytique pour la production d'hydrogène en milieu aqueux, toujours en présence de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et d'ascorbate. L'activité du complexe  $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  comme le mécanisme photocatalytique seront notamment comparés à ceux de son homologue  $[\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$  dans les mêmes conditions.

Afin de progresser dans le développement de systèmes photocatalytiques pour la production d' $\text{H}_2$  sans métaux nobles, nous nous sommes intéressés dans le chapitre V à un colorant organique de la famille des trianguléniums, le tris(éthoxyéthanol)triazatriangulénium, TATA<sup>+</sup>, comme substitut du  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Après un état de l'art succinct des propriétés et applications de la famille des cations trianguléniums dont est issu ce colorant organique, nous présenterons ses propriétés électrochimiques, spectroscopiques et photophysiques en milieu organique et aqueux. Ces performances en tant que photosensibilisateur dans un système de production d' $\text{H}_2$  en milieu aqueux seront évaluées en association avec le catalyseur le plus

efficace,  $[\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$ , et comparées avec celles du système analogue utilisant le photosensibilisateur de référence  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Les résultats de l'étude en spectroscopie d'absorption transitoire du système permettront finalement de mettre en lumière les premières étapes du cycle catalytique. Les résultats de ce chapitre vont dévoiler le potentiel très intéressant de cette famille de colorant organique pour des applications en photocatalyse.



# Chapitre I

---

## Systemes moléculaires pour la production photocatalytique de H<sub>2</sub> - Etat de l'art

---



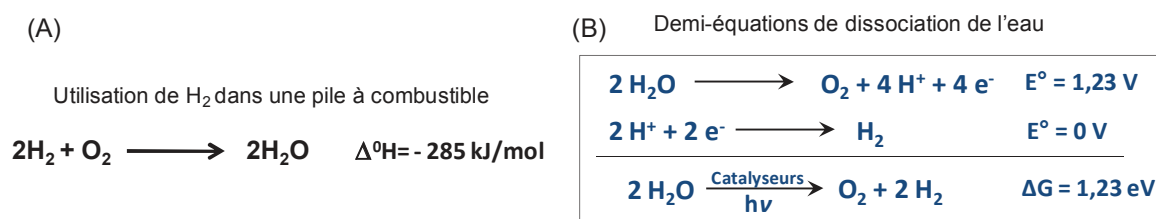


## I Introduction

Au cours de cette dernière décennie, la consommation mondiale d'énergie a augmenté en moyenne de 2,1 % par an, atteignant en 2014 17,2 TW,<sup>1</sup> chiffre supposé encore doubler d'ici 2050.<sup>2</sup> Sur cette quantité, 87 % de l'énergie consommée a été générée par des carburants fossiles, 4 % par le nucléaire, ce qui signifie que l'énergie produite de façon renouvelable couvre à peine 10 % de la quantité totale. De ce fait, les ressources en carburants fossiles de la planète diminuent rapidement, forçant l'humanité à les extraire de sources peu conventionnelles, comme les sables bitumeux et les schistes, ou dans des zones difficiles d'accès, comme l'arctique ou les fonds marins.<sup>3</sup> Cela nécessite une logistique accrue, ce qui diminue l'énergie nette obtenue, tout en augmentant le risque de dégâts environnementaux. Par ailleurs, l'utilisation de ces carburants fossiles cause un impact considérable sur l'environnement et la santé, par le rejet massif de sous produits polluants dans l'atmosphère (CO<sub>2</sub>, particules). Le challenge auquel nous faisons face actuellement n'est rien moins que de rendre possible la transition vers une société où l'énergie serait produite de façon durable.

Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire est particulièrement attrayante, car relativement bien distribuée et particulièrement abondante, la surface de la terre étant frappée par  $3 \times 10^{24}$  J par an, ou 95 PW.<sup>4</sup> La conversion d'énergie solaire en énergie électrique est ainsi de plus en plus utilisée, notamment grâce à la baisse de prix des cellules photovoltaïques. Cependant le rayonnement solaire est sujet à fluctuation de par les cycles diurnes et les conditions atmosphériques, ce qui nécessite la conversion de cette énergie en une forme facilement stockable. Les composés chimiques issus de cette conversion sont appelés carburants solaires.

Parmi ces derniers, l'hydrogène se place comme carburant solaire de choix, de par sa grande densité énergétique (285 kJ/mol) et le fait que son utilisation dans une pile à combustible ne rejette que de l'eau (**Figure 1A**).



**Figure 1 :** (A) Equation de combustion de H<sub>2</sub> dans une pile à combustible et (B) demi-équations de dissociation de l'eau.

De ce fait la production de H<sub>2</sub> par dissociation de l'eau photo-induite a largement été étudiée depuis les années 70.<sup>5</sup> Parmi les différentes approches, l'utilisation d'une cellule photoélectrochimique (PEC) pour dissocier l'eau en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> constitue une approche intéressante et élégante. Une cellule photo-électrochimique associe une photoanode réalisant l'oxydation de l'eau (OER), et une photocathode en charge de la réduction des protons en H<sub>2</sub> (HER) (**Figure 1B**), reproduisant le schéma en Z utilisé par les organismes photosynthétiques.

Plusieurs étapes sont donc nécessaires pour réaliser la réaction qui sont :

- 1) Absorption d'un photon et création d'une paire électron-trou (exciton).
- 2) Séparation des charges.
- 3) Transport des charges à l'interface avec l'eau.
- 4) Utilisation des charges pour réaliser la catalyse.

Différents designs de PEC existent, avec l'ajout de plusieurs autres composants, responsables de l'absorption des photons et de la catalyse, ce qui permet une optimisation plus fine des propriétés de la cellule vis-à-vis du cahier des charges du water splitting. L'absorption des photons peut ainsi être prise en charge par un photosensibilisateur (PS) et l'activité catalytique par un catalyseur (Cat) (moléculaire ou matériau). Jusqu'à récemment ces architectures reposaient beaucoup sur l'utilisation de métaux rares onéreux, tel que le platine, le ruthénium ou l'iridium, or pour une utilisation à grande échelle de ces dispositifs, un paramètre important est l'utilisation d'éléments abondants. La construction d'une PEC sensibilisée par un colorant (DS-PEC) complète sans élément rare est donc un travail de longue haleine, et de ce fait l'optimisation des deux réactions (HER et OER) est souvent réalisée séparément au sein de systèmes moléculaires en solution homogène, où le semi-conducteur est remplacé par un donneur d'électron sacrificiel (DS).

Au cours de ce premier chapitre, nous allons tout d'abord rappeler les principes fondamentaux des systèmes photocatalytiques en solution homogène, notamment les différents mécanismes de production d' $H_2$ , ainsi que les propriétés du  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (**Ru**) et des colorants organiques utilisés dans les systèmes photocatalytiques de réduction des protons associés à des catalyseurs moléculaires.

## II Aspects mécanistiques fondamentaux des systèmes photocatalytiques moléculaires en solution homogène

### II.1. Cycles catalytiques du photosensibilisateur et du catalyseur

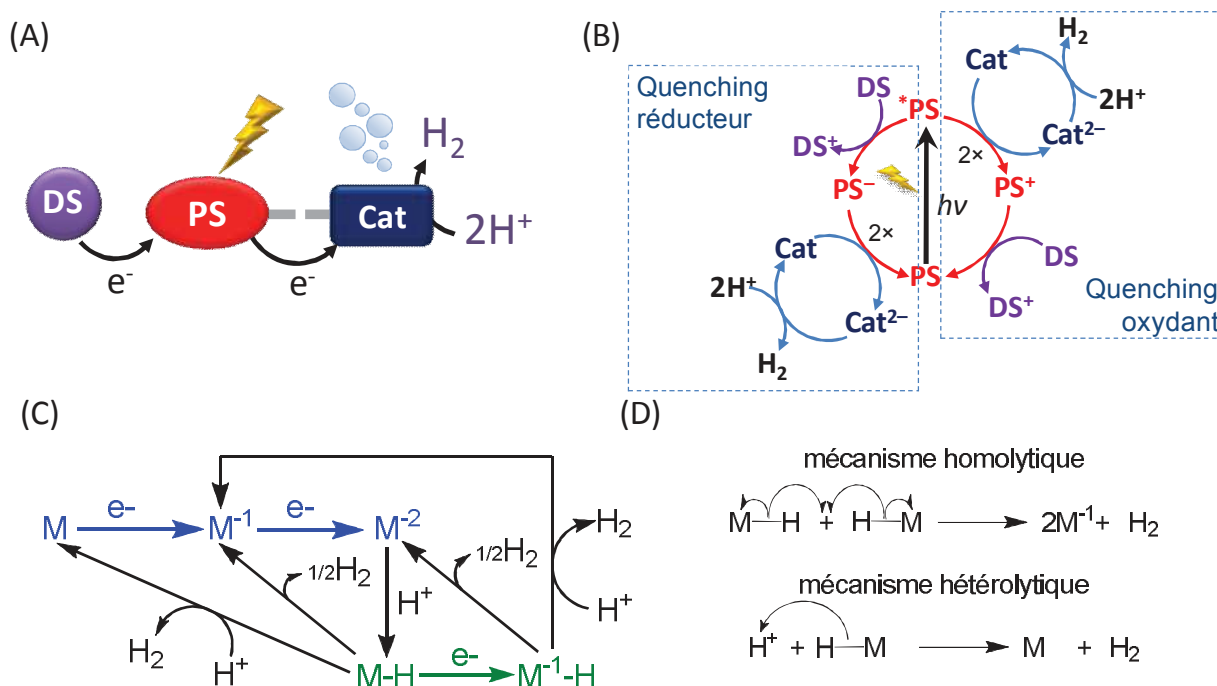
La fin des années 70 et le début des années 80 ont vu l'émergence de systèmes en solution homogène multi composants pour la réduction photocatalytique des protons associant un donneur d'électron sacrificiel (DS), un photosensibilisateur (PS) et un catalyseur (Cat), souvent un complexe métallique (**Figure 2A**).

Dans ces systèmes, le mécanisme de réduction des protons est initié par l'absorption d'un photon par le PS, générant l'état excité  $PS^*$ , qui peut être piégé suivant deux chemins mécanistiques. Dans le piégeage oxydant,  $PS^*$  est oxydé en  $PS^+$  par le catalyseur avant d'être réduit par le DS à son état initial (**Figure 2B**). Le piégeage réducteur opère quant à lui par la réduction du  $PS^*$  en  $PS^-$  par le DS, puis la réduction du Cat en  $Cat^-$ .

La réduction des protons étant un processus bi-électronique, le catalyseur a besoin d'être réduit deux fois pour réaliser cette réaction. La deuxième réduction du catalyseur peut être

assurée par un nouveau transfert électronique en provenance de  $PS^-$  dans le cas d'un piégeage réducteur ou de  $PS^*$  dans le cas d'un piégeage oxydant, mais également par d'autres réactions tel que la dismutation de  $Cat^-$ . L'état réduit du catalyseur peut ensuite réagir avec un proton pour former un hydrure métallique ( $M-H$ ). Différents mécanismes peuvent ensuite opérer pour conduire à la libération de l'hydrogène à partir de cet intermédiaire : (**Figure 2C, D**).

- i) réaction avec un proton produisant  $H_2$  et régénérant le complexe métallique dans son état initial  $M$  via une coupure hétérolytique de la liaison  $M-H$  (chemin hétérolytique),
- ii) réaction à un second  $M-H$  générant  $1/2 H_2$  et le complexe métallique réduit  $M^{-1}$  via une coupure homolytique de la liaison  $M-H$  (mécanisme homolytique),
- iii) réduction supplémentaire de l'hydrure dans sa forme plus réactive  $M^{-1}-H$ , qui peut libérer  $H_2$  à travers des mécanismes similaires homo- ou hétérolytiques, conduisant respectivement aux espèces  $M^{-1}$  et  $M^{-2}$ .



**Figure 2 :** (A) Système photocatalytique moléculaire multi-composants en solution homogène comprenant un photosensibilisateur (PS), un catalyseur (Cat) et un donneur d'électrons sacrificiel (DS), (B) mécanisme général pour la production photo-induite de  $H_2$  prenant en compte les piégeages oxydant et réducteur de l'état excité du PS ( $PS^*$ ), (C) chemins mécanistiques de génération de  $H_2$  possibles pour un catalyseur organométallique  $M$ , via formation d'un hydrure  $M-H$  et (D) coupure homolytique et hétérolytique de la liaison  $M-H$  libérant  $H_2$ .

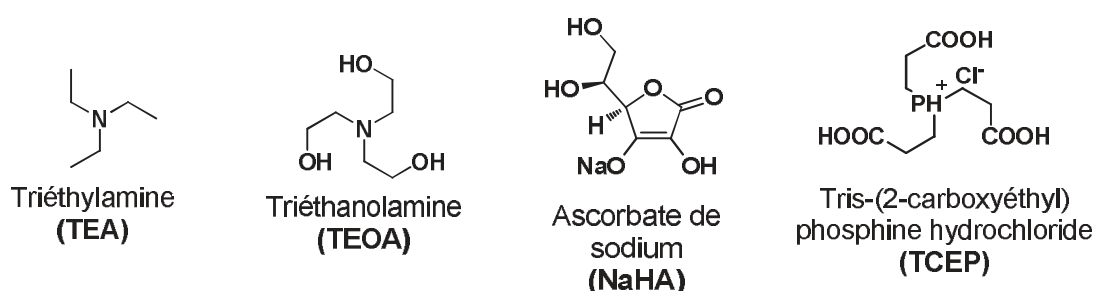
## II.2. Les donneurs d'électrons sacrificiels (DS)

Dans les systèmes en solution homogène, les composés en charge de fournir les électrons nécessaires à la réaction de réduction des protons sont appelés des donneurs d'électrons sacrificiels. La principale particularité de ces composés est qu'une fois leur électron transféré au PS, à l'état excité ou oxydé selon le piégeage, ils se décomposent pour former une espèce inerte n'intervenant pas dans le cycle catalytique, d'où leur nom de donneur «sacrificiel».

Les DS dans ces systèmes photocatalytiques sont des amines tertiaires comme la triéthanolamine (TEOA) ou la triéthylamine (TEA), communément utilisés en milieu organique ou hydro-organique.<sup>6</sup> En milieu aqueux, c'est principalement l'ascorbate de sodium (NaHA) qui est utilisé, (**Schéma 1** et **Tableau 1**) associé avec son acide conjugué: l'acide ascorbique (H<sub>2</sub>A, vitamine C), dans des gammes de pH acide à neutre (pH ≤ 7,0) (voir paragraphe IV).

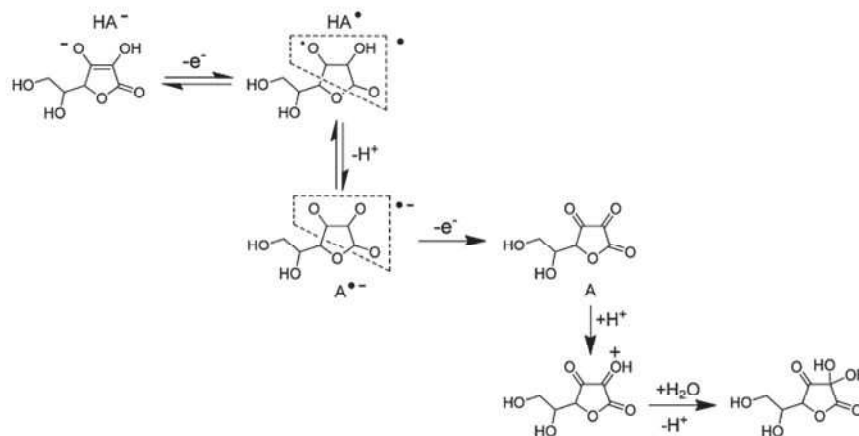
**Tableau 1** : Potentiels d'oxydation référencés par rapport à ECS et pKas des DS utilisés dans les systèmes photocatalytiques homogènes.

DS	Solvant	E <sub>ox</sub>	pKa	Ref
HA <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O (pH 3,58)	0,11	4,17	<sup>7,8</sup>
TEOA	H <sub>2</sub> O (pH 7,0)	0,58	7,76	9,10
TEA	H <sub>2</sub> O (pH 12,0)	0,69	10,75	10-12
TCEP	H <sub>2</sub> O (pH 7,0)	-0,05	2,9, 3,6, 4,3, 7,6	13,14



**Schéma 1** : Structures des donneurs sacrificiels d'électrons (DS) décrits dans ce chapitre.

Cependant certaines études récentes (*vide supra*), basées sur un travail plus ancien de Compton et coll., ont souligné que le NaHA n'était pas un véritable donneur d'électrons sacrificiel.<sup>8</sup> En effet, l'oxydation de HA<sup>-</sup> par le PS forme HA<sup>•</sup>; ce radical se déprotonne pour former l'espèce A<sup>•-</sup>, qui se dismute ensuite en ascorbate HA<sup>-</sup> et en acide déhydroascorbique A (**Figure 3**). Ce dernier est un bon accepteur d'électrons, qui peut facilement réoxyder le PS (réduit ou excité) lorsqu'il commence à s'accumuler en solution, empêchant la réduction efficace du catalyseur, et donc la catalyse. Il reste cependant le DS le plus utilisé en milieu aqueux, comme nous allons le voir dans ce chapitre. Des études récentes du groupe d'Alberto ont montré que l'ajout dans le milieu réactionnel d'un deuxième donneur d'électrons, l'hydrochlorure de tris(2-carboxyéthyl) phosphine (TCEP) (**Schéma 1**) pouvait prévenir ce phénomène. Ce composé est en effet capable de régénérer HA<sup>-</sup> en réduisant à deux électrons l'acide déhydroascorbique A au fur et à mesure de sa formation.



**Figure 3 :** Oxydation de l'ascorbate et réactions ultérieures aboutissant à la formation de l'acide déhydroascorbique (A) et ses dérivés.<sup>6</sup>

Dans la mesure où le DS fournit les électrons nécessaires à la réaction, sa concentration est généralement bien supérieure à celle du catalyseur ( $10^3$  fois plus dans la majorité des cas). Le piégeage réducteur de l'état excité du PS est de ce fait le mécanisme privilégié dans de nombreux systèmes de la littérature.

### II.3. Propriétés du ruthénium(II) trisbipyridine et des colorants organiques utilisés dans les systèmes photocatalytiques moléculaires en solution homogène.

Dans ces systèmes, le PS joue le rôle central d'initiateur de la catalyse et doit interagir avec les deux autres composants du système (DS et Cat), de ce fait il doit posséder un certain nombre de propriétés pour mener le processus de réduction photo-induite à bien. Pour illustrer ces propriétés, nous allons prendre comme exemple un photosensibilisateur de référence : le ruthénium (II) trisbipyridine.

#### II.3.a. Le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , photosensibilisateur de référence

Si la communauté scientifique de ce domaine s'accorde à dire que le système de production de  $\text{H}_2$  «idéal» devrait être constitué uniquement d'éléments abondants, beaucoup de systèmes en solution homogène publiés récemment reposent encore sur l'emploi de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**Ru**) et ses dérivés. Ses propriétés spectroscopiques, photophysiques et électrochimiques, reconnues initialement en 1971 par Demas et Adamson, le rendent particulièrement adapté pour son utilisation comme photosensibilisateur dans des réactions de transfert d'électron photoinduits pour induire des réactions catalytiques, comme la réduction des protons aqueux.<sup>15,16</sup> Outre sa forte absorption dans le visible ( $\epsilon = 14600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $\lambda = 452 \text{ nm}$ ), il est soluble en milieu aqueux avec un contre-ion adapté (e.g.  $\text{Cl}^-$ ). L'absorption d'un photon mène à l'excitation d'un électron issu de l'orbitale  $T_{2g}$  du Ru vers une orbitale  $\pi^*$  basse en énergie du ligand bipyridine (i.e.  $^1\text{MLCT}$ ). Cet état singulet se désactive rapidement via un croisement inter-système (CIS) en état triplet  $^3\text{MLCT}$  qui possède une durée de vie suffisamment longue (580–680 ns dans l'eau) pour qu'un transfert

d'électron prenne place vers le Cat ou en provenance du DS (**Figure 2B**).<sup>17</sup> Cependant l'occurrence de ces transferts est également conditionnée par les potentiels rédox des différents composants; l'état excité de **Ru** ( $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy}^{\bullet-})(\text{bpy})]^{2+}$ , noté **Ru\***), Cat, et DS. Les potentiels rédox de **Ru\*** correspondent à un déplacement de 2,1 eV de ceux de l'état fondamental **Ru<sup>II</sup>**, ce qui en fait à la fois un meilleur oxydant ( $E^*\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^{\bullet-}) = +0,60 \text{ V vs ECS}$ ) et un meilleur réducteur ( $E_{\text{Ru}^{\text{III}}/*\text{Ru}^{\text{II}}} = -1,07 \text{ V vs ECS}$ ). Les états réduits  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^{\bullet-})(\text{bpy})_2]^+$  (**Ru<sup>I</sup>**) et oxydé (**Ru<sup>III</sup>**) de l'état fondamental de **Ru**, générés après piégeage du **\*Ru<sup>II</sup>** possèdent également les potentiels rédox d'un bon donneur ( $E_{\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}} = +1,03 \text{ V vs ECS}$ ) et d'un bon accepteur d'électron ( $(E_{\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^{\bullet-})} = -1,5 \text{ V vs ECS}$ ). De ce fait le **Ru** possède des potentiels rédox adéquats à l'état fondamental et à l'état excité pour réduire la plupart des Cat et oxyder la plupart des DS. **Ru** est donc un PS adapté à la plupart des systèmes homogènes pour la réduction photocatalytique des protons et largement utilisé dans ce domaine. Son remplacement par un autre PS sans métal rare présentant des propriétés équivalentes est particulièrement ardu, mais nécessaire. En effet, basé sur un métal rare, il est incompatible avec un système «durable», et son état réduit **Ru<sup>I</sup>**, généré par piégeage réducteur de **Ru\*** par le DS, est peu stable et tend à se dégrader par substitution d'une bpy.

Avec ces informations en notre possession, il est possible de constituer un cahier des charges pour un photosensibilisateur de remplacement. Pour un système photocatalytique moléculaire en solution homogène actif en milieu aqueux, le photosensibilisateur «idéal» devrait posséder les propriétés suivantes :

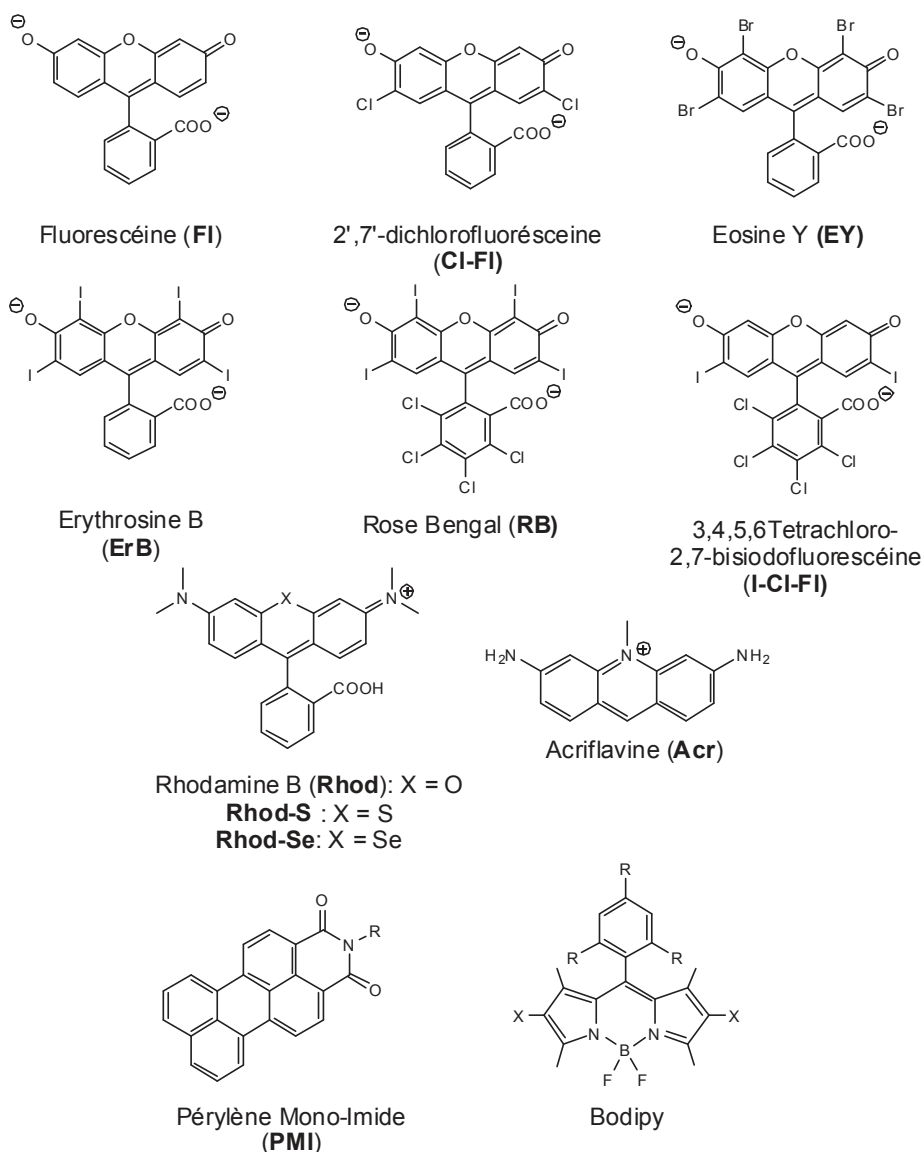
- i. Propriétés spectroscopiques : une bonne absorption dans le visible, et un rendement quantique élevé permettant de maximiser la formation de l'état excité.
- ii. Un état excité avec une durée de vie suffisante pour réaliser les transferts d'électron bimoléculaires.
- iii. Propriétés rédox : un potentiel de réduction à l'état excité ( $E_{\text{PS}^*/\text{PS}}$ ) suffisamment positif pour oxyder efficacement le DS (cycle réducteur) ainsi qu'un potentiel de réduction ( $E_{\text{PS}/\text{PS}}$ ) à l'état fondamental suffisamment négatif pour promouvoir efficacement la réduction du Cat.
- iv. Une excellente stabilité à l'état réduit ainsi qu'une bonne solubilité dans l'eau.
- v. Etre constitué d'éléments abondants.

### II.3.b. Les colorants organiques, une alternative potentielle à **Ru**

Les colorants organiques sont constitués uniquement d'éléments abondants, et sont donc une alternative très intéressante aux photosensibilisateurs basés sur des métaux rares. Comme mentionné plus haut, depuis 2009, un certain nombre de colorants ont été employés en association avec des catalyseurs moléculaires pour la réduction des protons. La plupart sont des colorants disponibles commercialement comme les xanthènes (Fluorescéine (**Fl**) et ses dérivés halogénés, Eosine Y (**EY**), Rose Bengale (**RB**), Erythrosine B (**ErB**) ainsi que **Cl-Fl** et **I-Cl-Fl**), la Rhodamine (**Rhod**) et dérivés, et l'Acridine (**Acr**). Depuis 2014, quelques études concernent les colorants



non commerciaux, bore-dipyrrrométhène (**bodipy**) et pérylène mono-imide (**PMI**) (Schéma 2). Si ces familles de colorants possèdent une absorption intense dans le visible, leurs potentiels de réduction demeurent moins négatifs que celui du **Ru** (Tableau 2).



**Schéma 2** : Structures des colorants organiques utilisés pour la production photo-induite de H<sub>2</sub> présentés dans ce chapitre.

En effet, ces familles de colorants présentent un potentiel de réduction généralement compris entre -0,98 et -1,15 V *vs* SCE, à l'exception de la **FI** et des **Bodipy** non halogénés qui se réduisent à des potentiel plus négatifs, (-1,22 V (**FI**), et entre -1,16 V et -1,25 V *vs* SCE (**Bodipy**)) et des **Rhod** qui, à l'inverse se réduisent à un potentiel nettement moins négatif (-0,54 à -0,74 V).

En règle générale, ces colorants organiques possèdent un état excité principalement singulet, dont la durée de vie est inférieure à 5 ns, ce qui limite en théorie leur utilisation en catalyse photo-induite. Dans cette catégorie, nous retrouvons **FI**, **Cl-FI**, **PMI** ainsi que certains **bodipy** ne portant pas d'atomes de Br et I. Cependant, la présence d'atomes lourds, tels que l'iode, le brome, le sélénium et, dans une moindre mesure, le soufre et le chlore, peuvent induire un



croisement inter-système (CIS) occasionnant la formation d'un état excité triplet. Dans cette catégorie, nous retrouvons les dérivés halogénés de **FI**, c'est-à-dire **EY**, **RB**, **Rhod-S**, et **Rhod-Se**, ainsi que les **bodipys** bromés et iodés. L'acriflavine (**Acr**) possède également un état triplet sans la présence de substituants de ce type. Les états triplets de ces colorants présentent des durées de vie de plusieurs dizaine de  $\mu\text{s}$  (**Tableau 2**), ce qui permet un transfert d'électron bi-moléculaire en provenance du DS, ou du catalyseur (**Figure 2B**).

**Tableau 2** : Propriétés photophysiques et électrochimiques (vs ECS) des photosensibilisateurs basés sur le ruthénium et des colorants organiques de la famille des xanthènes et acridiniums.

PS	Solvant	$E_{\text{ox}} / \text{V}$	$E_{\text{red}} / \text{V}$	$E_{\text{ox}}^* / \text{V}$	$E_{\text{red}}^* / \text{V}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} / \text{nm}$	$\tau$	Ref.
[Ru <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ( <b>Ru</b> )	H <sub>2</sub> O (pH 7,0)	1,03	-1,50	-1,07	0,60	452	626	580 ns <sup>a</sup>	9,16
[Ru <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ( <b>Ru</b> )	CH <sub>3</sub> CN	1,29	-1,33	-0,81	0,77	452	615	1,1 $\mu\text{s}$ <sup>a</sup>	18
[Ir <sup>III</sup> (ppy) <sub>2</sub> (bpy)]Cl ( <b>Ir</b> )	CH <sub>3</sub> CN	1,25	-1,42	-0,85	0,68	465	585	284 ns <sup>a</sup>	19
<b>FI</b>	CH <sub>3</sub> CN /H <sub>2</sub> O (1/1)	0,70 <sub>irr</sub>	-1,22 <sub>rev</sub>	-1,66 <sup>c</sup>	1,10 <sup>c</sup>	450	510, 540 <sup>c</sup>	3,4 ns <sup>b,c</sup>	20–23
				(pH 5)	(pH 5)	475 <sup>c</sup>	510 <sup>c</sup>	4,1 ns <sup>b,c</sup>	
<b>EY</b>	CH <sub>3</sub> CN /H <sub>2</sub> O (1/1)	0,78 <sub>irr</sub>	-1,06 <sub>rev</sub>	-1,11	0,83	518 <sup>c</sup>	657	24 $\mu\text{s}$ <sup>a</sup>	20,21
								4 ns <sup>b</sup>	
<b>EY</b>	CH <sub>3</sub> CN	0,85 <sub>irr</sub>	-1,15 <sub>irr</sub>	-1,48	1,11	525	564	4 ns <sup>b</sup>	24
<b>ErB</b>	MeOH	0,7	-1,18			525	560 <sup>b</sup>	0,54 ns <sup>b</sup>	25
							694 <sup>a,c</sup>	76 $\mu\text{s}$	26,27
<b>RB</b>	CH <sub>3</sub> CN /H <sub>2</sub> O (1/1)	0,81 <sub>irr</sub>	-0,98 <sub>rev</sub>	-1,02	0,85	550	620	78 $\mu\text{s}$ <sup>a</sup>	20,21
								104 $\mu\text{s}$ <sup>a</sup>	
<b>RB</b>	H <sub>2</sub> O	0,7	-0,75	-1,13	1,08	550	562	104 $\mu\text{s}$ <sup>a</sup>	28
<b>Cl-FI</b>	CH <sub>3</sub> CN /H <sub>2</sub> O (1/1)	0,93 <sub>irr</sub>	-1,08 <sub>rev</sub>	-1,42	1,30	503 <sup>c</sup>	n.c.	4,38 ns <sup>b,c</sup>	21,29,30
<b>Rhod</b>	CH <sub>3</sub> CN	1,23	-0,75	–	–	547 <sup>b</sup>	580 <sup>b,e</sup>	2,69 ns <sup>b,e</sup>	31
<b>Rhod-S</b>	CH <sub>3</sub> CN	1,28	-0,66	–	–	560 <sup>b</sup>	590 <sup>b,e</sup>	2,55 ns <sup>b,e</sup>	31
<b>Rhod-Se</b>	CH <sub>3</sub> CN	1,46	-0,54	-0,39 <sup>d</sup>	1,31 <sup>d</sup>	570 <sup>b</sup>	600 <sup>b,e</sup>	0,118 ns <sup>b,e</sup>	31
							750 <sup>a</sup>	n.c.	
<b>Acr</b>	MeOH	0,74	-1,05	-1,83	1,52	452 <sup>c</sup>	514 <sup>a,c</sup>	4,5 ns <sup>a,c</sup>	32–34
				-1,48	1,17	570 <sup>a,j</sup>	n.c.	35	
<b>Bodipy-H</b>	CH <sub>3</sub> CN	1,16	-1,16	-1,31	1,31	497	507 <sup>b</sup>	3,56 ns <sup>b</sup>	36,37
<b>Bodipy-I</b>	CH <sub>3</sub> CN	1,29	-0,90	-1,02	1,41	528	563 <sup>a</sup>	57 $\mu\text{s}$ <sup>a</sup>	38,39
<b>PMI-R<sup>g</sup></b>	PhCN	1,41	-1,00	-0,97	1,38	505 <sup>h</sup>	539	3,5 ns <sup>b</sup>	38,39

<sup>a</sup>issu d'un état triplet; <sup>b</sup>issu d'un état singulet; <sup>c</sup>dans H<sub>2</sub>O; <sup>d</sup>dans CH<sub>3</sub>CN; <sup>e</sup>dans MeOH; <sup>f</sup>dans EtOH/H<sub>2</sub>O 1/1; <sup>g</sup>R = 2-ethylhexyl; <sup>h</sup>dans toluène

Malgré cela, la majorité des études que nous allons présenter avec ces colorants dans le paragraphe V sont réalisées dans un milieu mixte hydro-organique afin de solubiliser et de stabiliser ces colorants. En effet, une des faiblesses de ces colorants est le manque de solubilité dans l'eau, de plus la majorité d'entre eux montrent également une faible stabilité dans ce milieu et se dégradent par divers mécanismes, stoppant la catalyse.

### III Evolution des systèmes photocatalytiques moléculaires

L'utilisation de systèmes moléculaires à trois composants pour effectuer la réduction photo-induite des protons dans l'eau est connue depuis bien longtemps. Les premiers systèmes «quasi-moléculaires» capables de réaliser cette réaction, datant de la fin des années 70, étaient

basés sur l'emploi de platine colloïdal associé avec des photosensibilisateurs de métaux nobles, tel que le ruthénium (II) tris-bipyridine  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,<sup>40</sup> (**Ru**) ou des colorants organiques.

Des systèmes purement moléculaires, utilisant des complexes de métaux de transition tels que le rhodium ou le cobalt comme catalyseurs, ont également commencé à émerger à cette période mais c'est seulement à partir des années 2000 que les études sur ce type de système se sont intensifiées. Les catalyseurs utilisés sont très variés de par la nature du métal: rare comme le rhodium<sup>6,41-44</sup> ou le platine<sup>45-47</sup>, ou plus abondants comme le fer, le cobalt, le nickel ou le molybdène,<sup>48,49</sup> mais aussi par la nature de leurs ligands (ligands azotés, soufrés (modèles d'hydrogénases), ou phosphorés). Ces complexes demeurent généralement associés à des photosensibilisateurs à base de métaux nobles comme le ruthénium, l'iridium, le platine ou encore le rhénium.

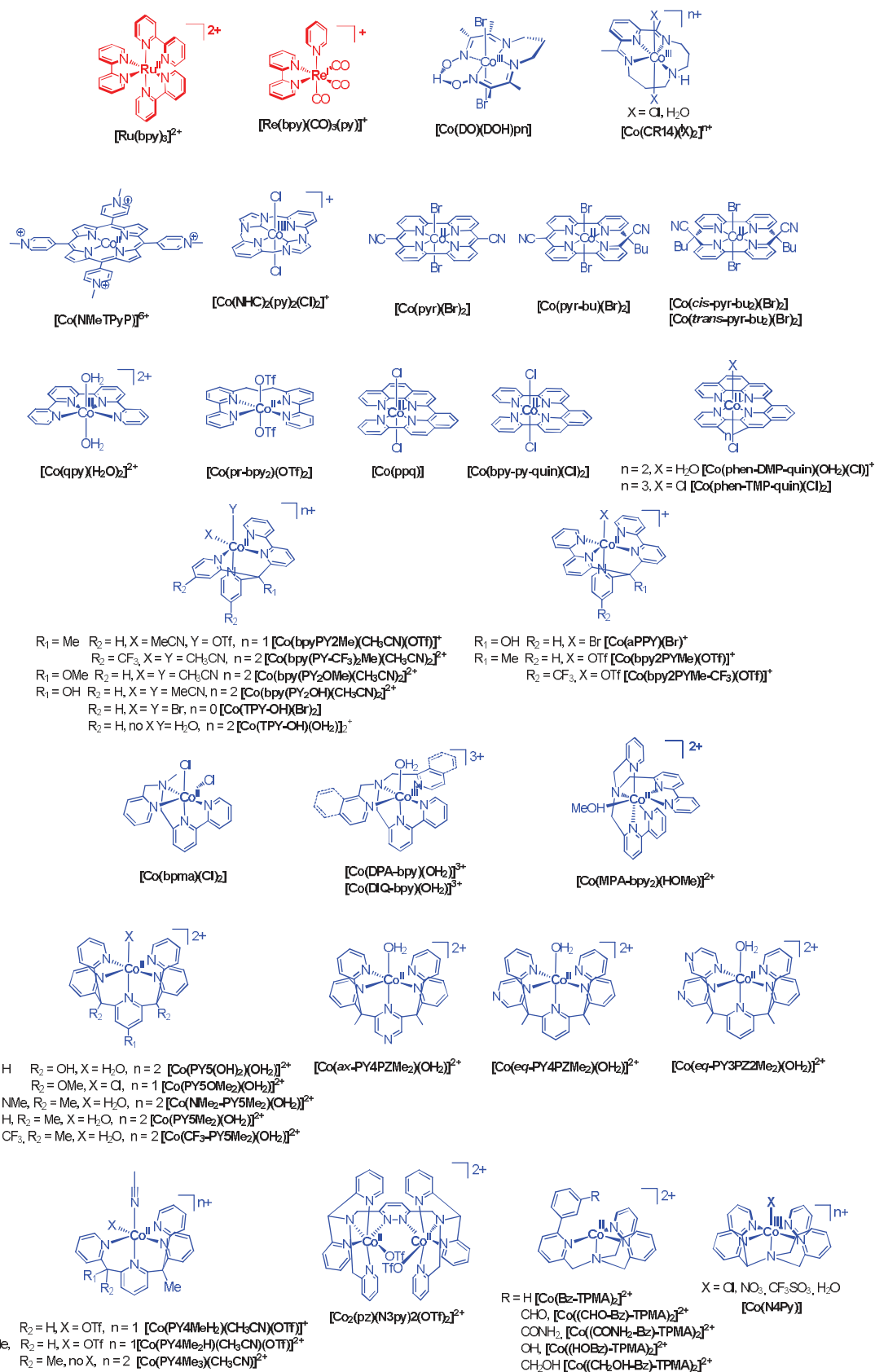
A partir de 2009, sont apparus les premiers systèmes «tout moléculaires» sans métaux nobles couplant un colorant organique à des catalyseurs à base de complexes de cobalt, nickel et fer.

A la même période, une autre avancée a été réalisée en ce qui concerne la nature du solvant avec le développement de systèmes capables de fonctionner efficacement en milieu purement aqueux, sans ajout de co-solvant organique. Ces systèmes fonctionnant dans l'eau emploient des catalyseurs de différentes natures, rhodium, platine, mais également depuis les années 2010, le fer<sup>50-55</sup>, le nickel<sup>56-59</sup> ou le cobalt. Parmi ces éléments, le cobalt est apparu comme étant particulièrement prometteur, en effet, l'utilisation de  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  était déjà rapportée dans les années 70.<sup>9</sup>

Nous allons maintenant décrire les systèmes photocatalytiques actifs dans l'eau utilisant des catalyseurs de cobalt; les trois premiers chapitres de ce manuscrit étant centrés sur des études similaires.

## IV Systèmes moléculaires actifs dans l'eau utilisant des catalyseurs de cobalt

Depuis 2012 et en parallèle des travaux de cette thèse, un grand nombre de systèmes photocatalytiques moléculaires pour la production d'hydrogène en milieu aqueux utilisant des catalyseurs de cobalt a été publié. Le **Schéma 3** présente la structure de **Ru**, et  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{py})]^+$  (**Re**) et des catalyseurs de cobalt utilisés. Ces derniers sont des complexes à ligands multidentates azotés de type macrocycliques (cobaloximes<sup>60-67</sup>, base de Schiff, porphyrine...)<sup>68-71</sup> ou polypyridiniques<sup>72-75</sup>. L'activité photocatalytique en milieu aqueux de l'ensemble de ces systèmes, en termes de nombre de cycles catalytiques par rapport au catalyseur ( $\text{TON}_{\text{Cat}}$ ) et quantité d'hydrogène (volume d' $\text{H}_2$  calculé pour 5 mL de solution), est résumée dans le **Tableau 3**.



**Schéma 3 :** Structures des catalyseurs de cobalt actifs pour la réduction des protons en milieu purement aqueux publiés dans la littérature et des photosensibilisateurs associés.

**Tableau 3 :** Résumé des conditions et des activités en termes de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $V_{\text{H}_2}$  des systèmes photocatalytiques de la littérature en milieu aqueux associant un catalyseur de cobalt et un complexe de métal rare comme photosensibilisateur.

Catalyseur (conc)	PS (conc)	Ratio PS/Cat	Milieu DS(conc)	pH	$\text{TON}_{\text{Cat}}$	$V_{\text{H}_2} / \text{mL}$	Ref			
$[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]$ (1500 à 250 $\mu\text{M}$ )	<b>Re</b> (30 $\mu\text{M}$ )	3/50	$\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (0,5 M/0,5 M)	4,1	60 à 90	1,85 à 13	Alberto 2012 <sup>76</sup>			
$[\text{Co}(\text{TPY}-\text{OH}(\text{Br})_2)$ (50 à 0,1 $\mu\text{M}$ )	<b>Re</b> (500 $\mu\text{M}$ )	10/1 à 5000/1			860 à 9000	0,37 à 5	Alberto 2013 <sup>77</sup>			
$[\text{Co}(\text{PY5}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2)^{2+}]$ (50 à 5 $\mu\text{M}$ )	<b>Re</b> (500 $\mu\text{M}$ )	10/1 à 100/1			980 à 1180	6 à 0,75	Alberto 2013 <sup>78</sup>			
$[\text{Co}(\text{bpy}2\text{PYMe}(\text{OTf}))^+]$ (50 à 0,1 $\mu\text{M}$ )	<b>Re</b> (500 $\mu\text{M}$ )	10/1 à 5000/1			920 à 10800	5,7 à 0,13				
$[\text{Co}(\text{NMeTPyP})]^{6+}$ (30 à 2,5 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (1 mM)	400/1	Tampon phosphate (1,0 M) $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (0,1 M)	7,0	269 à 725	0,99 à 0,22	Scandola 2014 <sup>79</sup>			
$[\text{Co}(\text{NHC})_2(\text{py})_2(\text{Cl})_2]^+$ (100 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (40 $\mu\text{M}$ )	4/10	Tampon acetate (0,1 M) + DQ (2 mM) EDTA(0,03 M)	5,0	22	0,27	Sakai 2014 <sup>80</sup>			
$[\text{Co}(\text{pyr}-\text{bu})(\text{Br})_2]$ (10 à 1 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (500 $\mu\text{M}$ )	50/1 à 500/1	$\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (0,1 M) TCEP (0,1 M)	5,0	8000 à 17200	9,8 à 2,1	Alberto 2015 <sup>81</sup>			
$[\text{Co}(\text{cis}-\text{pyr}-\text{bu}_2)(\text{Br})_2]$ (10 à 1 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (500 $\mu\text{M}$ )	50/1 à 500/1		5,0	4200 à 13800	5,15 à 1,72				
$[\text{Co}(\text{trans}-\text{pyr}-\text{bu}_2)(\text{Br})_2]$ (10 à 1 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (500 $\mu\text{M}$ )	50/1 à 500/1		5,0	6700 à 21900	8 à 2,7				
$[\text{Co}(\text{ppy})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (20 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (330 $\mu\text{M}$ )	17/1	$\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (0,3 M)	5,5	225	0,55	Chang et Castellano 2014 <sup>82</sup>			
$[\text{Co}(\text{pr}-\text{bpy})_2(\text{OTf})_2]$ (20 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (330 $\mu\text{M}$ )	17/1		5,0	163	0,4				
$[\text{Co}(\text{bpyPY2Me})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OTf}))^+]$ (20 à 0,31 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (330 $\mu\text{M}$ )	17/1 à 1006/1		4,0	1900 à 10500	4,65 à 0,4				
$[\text{Co}(\text{bpy})(\text{PYCF}_3)_2\text{Me})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (20 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (330 $\mu\text{M}$ )	17/1		4,5	429	1,05				
$[\text{Co}(\text{bpy})(\text{PYOH})_2\text{Me})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (20 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (330 $\mu\text{M}$ )	17/1		4,5	1000	2,45				
$[\text{Co}(\text{bpy})(\text{PYOMe})_2\text{Me})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ (20 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (330 $\mu\text{M}$ )	17/1		4,5	1041	2,55				
$[\text{Co}(\text{PY4MeH}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OTf}))^+]$ (40 à 1,25 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (330 $\mu\text{M}$ )	8/1 à 265/1		7,0	400 à 2400	1,95 à 0,37				
(20 $\mu\text{M}$ )		17/1		5,0	1550	3,8				
$[\text{Co}(\text{PY4Me}_2\text{H})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OTf}))^+]$ (20 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (330 $\mu\text{M}$ )	17/1		5,0	250	0,62				
$[\text{Co}(\text{PY4Me}_3)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OTf}))^+]$ (20 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (330 $\mu\text{M}$ )	17/1		5,0	240	0,59				
$[\text{Co}(\text{ppq})(\text{Cl})_2]$ (5 à 1 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (400 $\mu\text{M}$ )	80/1 à 400/1		$\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (0,3 M)	4,0	320 à 430		0,20 à 0,05	Thummel 2014 <sup>83</sup>	
$[\text{Co}(\text{phen}-\text{DMP}-\text{quin})(\text{OH}_2)(\text{Cl}))^+]$ (10 $\mu\text{M}$ à 1 $\mu\text{M}$ )		40/1 à 400/1				4,5		750	1,84	Thummel 2015 <sup>84</sup>
$[\text{Co}(\text{phen}-\text{TMP}-\text{quin})(\text{Cl})_2]^+$ (10 $\mu\text{M}$ )						10 à 1 $\mu\text{M}$ )		5,0	240	
(10 à 1 $\mu\text{M}$ )			4,5			190	0,24			
$[\text{Co}(\text{bpy}-\text{py}-\text{quin})(\text{Cl})_2]$ (10 $\mu\text{M}$ )			5,0			260	0,32			
(10 à 1 $\mu\text{M}$ )	4,5		230	0,28						
$[\text{Co}(\text{DPA}-\text{bpy})(\text{OH}_2)_2]^{3+}$ (50 à 0,5 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (500 $\mu\text{M}$ )	10/1 à 1000/1	Tampon acetate (1,0 M) $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (0,1 M)	4,0	450 à 4400	2,7 à 0,27	Zhao 2012 <sup>85</sup>			
$[\text{Co}(\text{DIQ}-\text{bpy})(\text{OH}_2)_2]^{3+}$ (0,5 $\mu\text{M}$ )	<b>Ru</b> (500 $\mu\text{M}$ )	1000/1	Tampon phosphate (1,0 M) $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ (0,1 M)	7,0	5400	0,33	Zhao 2014 <sup>86</sup>			

Catalyseur (conc)	PS (conc)	Ratio PS/Cat	Milieu DS(conc)	pH	TON <sub>Cat</sub>	V <sub>H<sub>2</sub></sub> / mL	Ref
[Co(MPA-bpy) <sub>2</sub> (HOMe)] <sup>2+</sup> (10 à 0,1 μM)	Ru (500 μM)	50/1 à 5000/1	Tampon acétate (1,0 M) H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)	4,0	714 à 16300	0,86 à 0,2	Ruggi 2017 <sup>74</sup>
[Co(Bz-TPMA)] <sup>2+</sup> (75 μM)	Ru (500 μM)	7/1	Tampon acétate (1,0 M) H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)	5,0	68	0,63	Natali 2016 <sup>87</sup>
[Co((CHO-Bz)-TPMA)] <sup>2+</sup> (75 μM)					56	0,52	
[Co((CONH <sub>2</sub> -Bz)-TPMA)] <sup>2+</sup> (75 μM)					59	0,54	
[Co((HO-Bz)-TPMA)] <sup>2+</sup> (75 μM)					90	0,83	
[Co((CH <sub>2</sub> OH-Bz)-TPMA)] <sup>2+</sup> (75 μM)					94	0,86	
[Co(aPPY)(Br)] <sup>+</sup> (100 à 1 μM)	Ru (500 μM)	5/1 à 500/1	TCEP (0,1 M) H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)	5,0	1080 à 33000	13,2 à 3,9	Alberto 2014 <sup>88</sup>
[Co(bpy2PYMe)(OTf)] <sup>+</sup> (20 μM)	Ru (330 μM)	17/1	H <sub>2</sub> A/NaHA (0,3 M)	4,0	1630	4,0	Chang 2013 <sup>89</sup>
(25 à 6,5 μM)		13/1 à 51/1	H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)		1288 à 3570	4,15 à 3,06	
[Co(bpy2PYMe-CF <sub>3</sub> )(OTf)] <sup>+</sup> (20 μM)		17/1	H <sub>2</sub> A/NaHA (0,3 M)	4,5	1390	3,4	
(25 à 6,5 μM)		13/1 à 51/1	H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)		940 à 1930	2,88 à 1,65	
[Co(bpma)(Cl) <sub>2</sub> ] (50 à 0,5 μM)	Ru (500 μM)	10/1 à 1000/1	Tampon acétate (1,0 M) H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)	4,0	522 à 5700	3,2 à 0,35	Ott 2013 <sup>90</sup>
[Co(PY5(OMe) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> (100 à 10 μM)	Ru (500 μM)	5/1 à 50/1	Tampon acétate (0,1 M) H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)	4,0	112 à 188	2,1 à 0,15	Scandola 2014 <sup>91</sup>
[Co(NMe <sub>2</sub> PY5(Me) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> (50 μM)	Ru (200 μM)	4/1	Tampon phosphate (1,0 M) H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)	7,0	51	0,31	Chang 2013 <sup>89</sup>
[Co(CF <sub>3</sub> PY5(Me) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> (50 μM)					102	0,63	
(100 à 10 μM)					2/1 à 20/1	51 à 65	
[Co(PY5(Me) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> (50 μM)	Ru (330 μM)	4/1	H <sub>2</sub> A/NaHA (0,3 M)	7,0	86	0,51	Chang 2013 <sup>89</sup>
(20 μM)		17/1		6,0	300	1,47	Chang 2014 <sup>82</sup>
[Co(ax-PY4PZMe <sub>2</sub> )(OH) <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> (20 μM)	Ru (330 μM)	17/1	H <sub>2</sub> A/NaHA (0,3 M)	5,5	195	0,96	Chang 2015 <sup>92</sup>
[Co(eq-PY4PZMe <sub>2</sub> )(OH) <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> (20 μM)					450	2,1	
[Co(eq-PY3PZ2Me <sub>2</sub> )(OH) <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> (20 μM)					175	0,86	
[Co(N4py)] (100 à 5 μM)	Ru (100 μM)	1/1 à 20/1	H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)	4,0	6 à 24	0,15 à 0,03	Wang 2014 <sup>93</sup>
[Co(pz)(N3Py) <sub>2</sub> (OTf) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (62 et 7 μM)	Ru (600 μM)	10/1 et 86/1	H <sub>2</sub> A/NaHA (0,1 M)	4,1	50 à 350	0,11 et 0,09	Llobet 2016 <sup>94</sup>
(55 et 7 μM)	600 μM	11/1 et 86/1	H <sub>2</sub> A/NaHA (1,0 M)		200 et 400	0,4 et 0,1	
	1200 et 5000 μM	171/1 et 91/1			280 et 440	0,56 et 0,11	
[Co(CR14)(X) <sub>2</sub> ] <sup>nt</sup> (100 μM)	Ru (500 μM)	5/1	H <sub>2</sub> A/NaHA(1,1 M)	4,0	828	10,15	Collomb 2013 <sup>70</sup>

Si l'on se réfère au nombre de cycles catalytiques que peut effectuer un catalyseur ( $\text{TON}_{\text{Cat}}$ ), les efficacités de ces catalyseurs de cobalt sont très variables car ceux-ci s'échelonnent de la centaine (voire dizaine dans le cas des complexes  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$ ) à la dizaine de milliers dans le cas de certains catalyseurs à ligands polypyridiniques incluant une bipyridine. Cependant, il est très difficile de comparer l'efficacité des catalyseurs sur cette seule base car la valeur du  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  (comme celle des  $\text{TOF}_{\text{Cat}}$ ) est fortement dépendante du ratio PS/Cat et de la concentration en catalyseur. En effet, dans la plupart des cas où les valeurs de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  sont très élevées ( $\text{TON}_{\text{Cat}} > 4000$ ), un large excès de PS par rapport au catalyseur est utilisé (ratio PS/Cat élevé), afin de promouvoir la réduction du catalyseur, en d'autres termes, de favoriser la réduction d'une plus grande quantité de catalyseur. Ce ratio PS/Cat très élevé est généralement dû à une très faible concentration en catalyseur (entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{M}$  soit inférieure à 1  $\mu\text{M}$ ), plutôt qu'à une concentration en PS très élevée, qui aboutit à un effet de filtre et diminue l'efficacité de l'irradiation. De ce fait, malgré les valeurs de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  très élevées, la quantité de  $\text{H}_2$  réellement générée est très faible, relativisant l'efficacité du système. De plus ces systèmes fonctionnent de manière optimale sous différentes conditions d'irradiation, de concentration, et de pH (**Tableau 3**), autant de paramètres rendant difficile la comparaison de leur efficacités.

Cependant, on peut noter que le système comportant le catalyseur de cobalt tétraazamacrocyclique,  $[\text{Co}(\text{CR14})\text{Cl}_2]^+$  publié par notre groupe est celui qui produit le plus d'hydrogène à une concentration élevée de catalyseur (820  $\text{TONs}_{\text{Cat}}$  à 100  $\mu\text{M}$  correspondant à 10,15 mL d' $\text{H}_2$  pour 5 mL de solution photocatalytique). Le système d'Alberto qui comporte le catalyseur  $[\text{Co}(\text{aPPY})(\text{Br})]^+$  a été capable de produire un peu plus d' $\text{H}_2$ , 13,2 mL (1080  $\text{TONs}_{\text{Cat}}$ ) à une concentration équivalente de catalyseur, grâce à l'ajout d'un composé supplémentaire, le tris-(2-carboxyéthyl) phosphine (**TCEP**, **Schéma 1**). Dans ce système, la formation de l'acide déhydroascorbique (A), produit ultime de l'oxydation de l'ascorbate (voir **Figure 3**), est désignée comme cause principale d'arrêt de la catalyse. Ce dernier est un accepteur d'électrons capable d'intercepter les électrons en provenance du PS (réduit ou excité), empêchant la réduction du catalyseur. Ce phénomène peut être évité grâce au **TCEP** qui est capable de régénérer l'ascorbate en transférant deux électrons à l'acide déhydroascorbique, prévenant ce phénomène. L'ascorbate de sodium passe donc du statut de donneur d'électrons sacrificiel à celui de simple relais d'électron. Par ailleurs, dans ce système, un record de 33000  $\text{TONs}_{\text{Cat}}$  a également été obtenu à faible concentration de catalyseur (1  $\mu\text{M}$ ). Le **TCEP** a ensuite été utilisé par la même équipe avec d'autres catalyseurs, tel que la série des cobalt à cycle pyrphyrine  $[\text{Co}(\text{pyr-bu})(\text{Br})_2]$ , qui ont également obtenus des  $\text{TONs}$  très élevés, de 4200, 6700 et 8000 à 10  $\mu\text{M}$  jusqu'à 13800, 17200 et 21900 à 1  $\mu\text{M}$ . (Voir **Schéma 3** et **Tableau 3**).

Il existe donc une littérature abondante concernant les catalyseurs de cobalt actifs en milieu aqueux, notamment entre 2013 et 2014. Ces systèmes, bien que très efficaces pour certains, demeurent limités par l'utilisation de complexes de métaux rares comme photosensibilisateurs, tel que le **Re**, et majoritairement le **Ru**, qui demeure le photosensibilisateur le plus utilisé dans ces systèmes.



## V Systèmes moléculaires utilisant des photosensibilisateurs basés sur des colorants organiques associés à des catalyseurs de métaux de transition.

Ce paragraphe va décrire l'ensemble des systèmes moléculaires photocatalytiques pour la réduction des protons utilisant des colorants organiques comme photosensibilisateurs. Ces colorants organiques ont été associés à des catalyseurs moléculaires de métaux de transition tels que le fer, le nickel ou le cobalt.

Nous allons commencer par décrire les systèmes utilisant des colorants organiques commerciaux de la famille des xanthènes et acridiniums, puis nous détaillerons les systèmes basés sur des colorants non commerciaux de la famille des pérylènes, puis de la famille bodipys. Dans chaque catégorie, les systèmes seront décrits en fonction du type de catalyseur employé.

### V.1. Systèmes utilisant des colorants de type xanthène et acridiniums

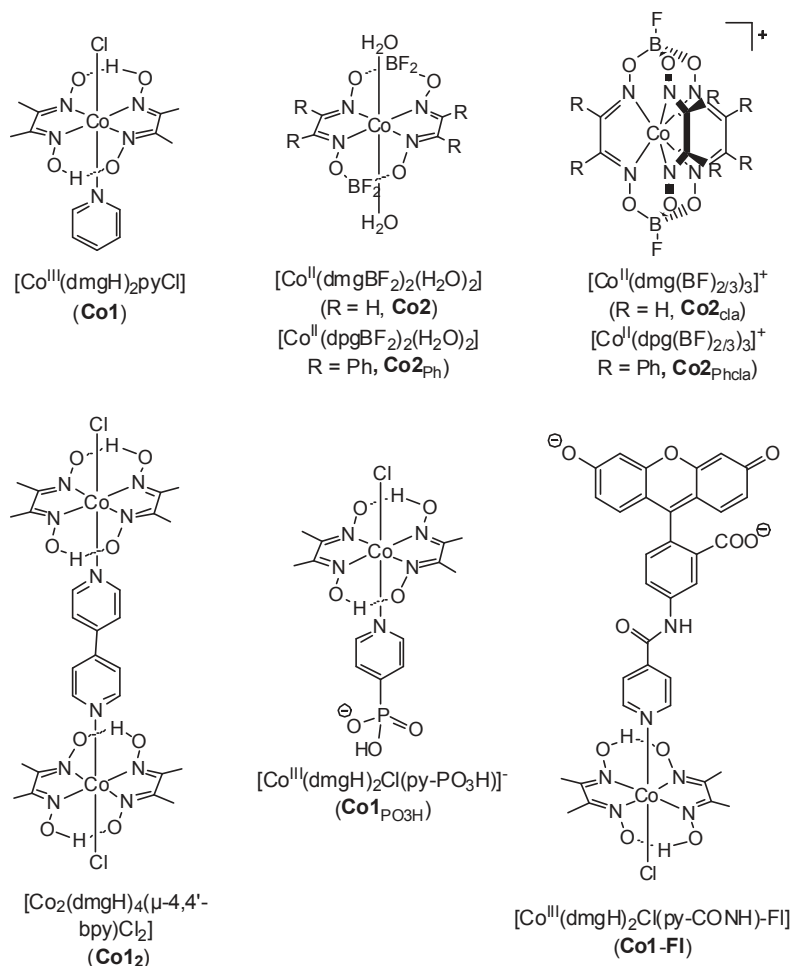
La Fluorescéine (**FI**)<sup>22,95-102</sup> ( $E_{\text{red}} = -1,22 \text{ V vs ECS}$ ) et l'Eosine Y (**EY**)<sup>21,24,50,57,64,103</sup> ( $E_{\text{red}} = -1,06 \text{ V vs ECS}$ ) ont été les plus étudiés parmi la famille des xanthènes en comparaison avec le Rose Bengale (**RB**)<sup>28</sup> et la Rhodamine (**Rhod**)<sup>31</sup> ( $-0,54$  à  $-0,75\text{V}$ ), issus de la même famille, ainsi que l'Acriflavine (**Acr**)<sup>104</sup> (**Schéma 2**). Ces colorants ont été utilisés avec différents catalyseurs basés sur des métaux de transition tel le fer, le nickel ou le cobalt. Les performances de ces systèmes sont listées dans les **Tableau 4** et **5**.

#### V.1.a. Catalyseurs de type cobaloxime et dérivés

Parmi la pléthore de catalyseurs d'évolution de  $\text{H}_2$  basés sur le cobalt, les cobaloximes et leurs dérivés ont été les plus étudiés ces dernières années, et ont souvent été utilisés en association avec des PS basés sur des métaux nobles (*vide supra*), mais très peu avec des colorants organiques.<sup>105-107</sup>

L'équipe de Richard Eisenberg a été la première à publier un système homogène moléculaire dépourvu de métal noble en 2009.<sup>21</sup> Plusieurs colorants commerciaux de la famille des xanthènes, **EY**, **RB**, **FI** et **CI-FI** (**Schéma 4**) ont été testés en association avec une cobaloxime [ $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmgH})_2(\text{py})(\text{Cl})$ ] (**Co1**,  $\text{dmgH}$  = diméthylglyoximate,  $\text{py}$  = pyridine) comme Cat et la triéthanolamine TEOA en tant que DS. Avec un ratio PS/Cat de 1/5, c'est-à-dire en excès de Cat par rapport au PS, dans un mélange MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$  (1/1) à  $\text{pH} = 7,0$  et sous irradiation visible ( $\lambda > 450 \text{ nm}$ ), la meilleure activité a été obtenue avec la fluorescéine bromée, c'est-à-dire l'éosine, **EY**, avec 900 cycles catalytiques par rapport au PS ( $\text{TON}_{\text{PS}}$ , TurnOver Number vs PS) ce qui correspond à 165  $\text{TON}_{\text{Cat}}$ . L'addition de ligand  $\text{dmgH}_2$  dans le milieu catalytique permet d'augmenter la durabilité du système de 5h à 12h en stabilisant le catalyseur (ou l'espèce catalytique) et limite en même temps la dégradation du PS. Cependant, le nombre de cycle catalytique est limité par la décomposition à la fois du colorant et du catalyseur. L'utilisation d'un autre DS, tel que l'EDTA (acide éthylènediamine tétra-acétique) ou le TEA a conduit à une activité 20 fois plus faible. Par

ailleurs, la substitution de **EY** par son analogue iodé **RB** aboutit à une activité initiale similaire, mais à une dégradation plus rapide, tandis que l'activité diminue d'un facteur 10 en utilisant **Cl-FI**, et qu'aucune production de  $H_2$  n'est observée en utilisant la fluorescéine non halogénée, **FI**.



**Schéma 4** : Structures des catalyseurs de type cobaloxime utilisés en association avec des colorants de la famille des xanthènes et de la dyade cobaloxime-fluorescéine

Il a donc été proposé que la présence d'atomes d'halogènes lourds dans **EY** et **RB** permettait la formation d'un état excité triplet ( $^3^*EY$ ) via un croisement inter système (CIS) à partir de l'état excité singulet initial ( $^1^*EY$ ). Ces espèces triplets possèdent une durée de vie plus longue, permettant le transfert d'électron en provenance du **DS**, et d'amorcer la catalyse. Cependant, la présence des substituants halogénés dans **EY** et **RB** contribue également à la décomposition de ces colorants *via* la coupure des liaisons C-Br et C-I à l'état réduit, stoppant la catalyse. Dans cette étude, le mécanisme emprunté pour le piégeage de l'état excité de  $^*EY$  n'a pas été déterminé, pas plus que n'est détaillé le chemin mécanistique emprunté par l'espèce  $Co^I$ .

Afin de remédier à cette dégradation, en 2010 le même groupe a utilisé des colorants dépourvus d'halogènes de la famille de la rhodamine (**Rhod**), dans laquelle l'oxygène du cycle xanthène a été substitué par des atomes lourds du groupe 16 afin de faciliter un CIS, obtenant les dérivés **Rhod-S** et **Rhod-Se** (Schéma 2).<sup>31</sup> Les systèmes résultants obtenus par association avec



**Co1** et **TEOA** s'avèrent être très efficaces pour la production de H<sub>2</sub> (ϕH<sub>2</sub> de 12,2% et 32,8% respectivement), tandis que, comme attendu, le système utilisant **Rhod** est inefficace. Un TOF<sub>PS</sub> (TurnOver Frequency *vs* PS) supérieur à 5000 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>/mol<sub>PS</sub>/h et un TON<sub>PS</sub> excédant 9000 après 8h d'irradiation avec **Rhod-Se** ont ainsi pu être obtenus. Nous devons toutefois mentionner que cette valeur de TON<sub>PS</sub> très élevée a été obtenue grâce à très large excès de **Co1** par rapport à **Rhod-Se** (ratio PS/Cat de 1/740) couplé à l'ajout régulier de ligand dmGH<sub>2</sub> durant les premières heures de la catalyse (à raison de 4 équivalents par catalyseur toutes les 15 minutes). De telles conditions sont de nature à grandement augmenter la longévité du système photocatalytique en stabilisant à la fois le catalyseur et le photosensibilisateur. En effet, l'ajout de ligand permet la régénération de **Co1**, ce qui, additionné à l'excès de ce dernier, empêche la dégradation de PS en piégeant efficacement l'état réduit PS<sup>-</sup>; les colorants **Rhod-S** et **Rhod-Se** se dégradent en effet rapidement en présence seulement de **TEOA**. Le mécanisme réducteur conduisant à l'état PS<sup>-</sup> a été mis en évidence par des études d'inhibition de luminescence, ce dernier pouvant par la suite transférer son électron au catalyseur. En effet, la phosphorescence issue de l'état triplet de **Rhod-S** et **Rhod-Se** est piégée par **TEOA** mais pas par **Co1**, et aucun des deux n'a pu piéger la fluorescence issue de l'état singulet.

L'impact de l'échange de ligands (pyridine et dmGH) de **Co1** en conditions photocatalytiques a également été étudié par Eisenberg. L'activité d'une dyade dans laquelle le PS **FI** est lié à **Co1** *via* le ligand axial pyridine (**Schéma 4**) a été comparée à celle des composants séparés dans un milieu MeCN/H<sub>2</sub>O (1/1) à pH = 7,0 sous irradiation à 520 nm en présence de **TEOA**.<sup>95</sup> Le système non connecté contenant **FI** et **Co1** dans les mêmes concentrations relatives s'avère être plus actif que le système connecté (63 TON<sub>PS</sub> *vs* 20 TON<sub>PS</sub> après 24h). La dyade s'est révélée être active en milieu purement aqueux à pH = 7,0, dans lequel elle est soluble (contrairement à **Co1**), mais la vitesse de dégagement d'H<sub>2</sub> est approximativement un tiers de celle obtenue en milieu mixte. Ces résultats contrastent avec ceux obtenus précédemment par cette équipe, qui publiait l'inactivité de **FI** en association avec **Co1**.<sup>21</sup> Dans le cas présent, l'activité du système peut s'expliquer par l'utilisation d'une concentration de **FI** bien supérieure à celle utilisée précédemment (> 100 μM) conduisant à son agrégation et à une durée de vie supérieure de l'émission du dimère comparé à celle de solutions plus diluées (τ = 12 *vs* 5 ns). Plusieurs facteurs ont été identifiés afin de rationaliser l'activité inférieure du système connecté **FI-Co1**. Tout d'abord, le piégeage réducteur de l'état excité **FI\*** par **TEOA** constitue l'étape cinétiquement limitante, de ce fait accélérer le transfert électronique de **FI**<sup>-</sup> vers **Co1** en les liant est inutile. De plus, cela peut même entraver la catalyse, puisque le ratio PS/Cat ne peut pas être optimisé. Enfin, le ligand pyridine de **Co1** est labile, et de ce fait les deux composants ne sont sans doute pas liés au cours de la catalyse. Ce lien augmente également les chances de déclin non radiatif de **FI**, contre-productif à la catalyse. En effet, des études par RMN ont montré que le ligand dmGH était sujet à dissociation au cours de la catalyse, ce qui explique l'augmentation de la stabilité globale du système en présence de concentrations élevées de ce ligand avec **Co1**, car ce dernier permet le remplacement du ligand hydrogéné durant la photolyse, régénérant l'activité catalytique.

Le catalyseur **Co1** a également été employé par l'équipe de Zhao et Zhu en 2011 associé avec **Acr** en tant que PS et **TEOA** comme DS dans un milieu mixte DMF/H<sub>2</sub>O (3/1).<sup>104</sup> Le choix de ce colorant repose sur la nécessité d'avoir un état excité triplet à la durée de vie suffisamment longue pour aboutir à un transfert électronique bi-moléculaire,<sup>108-110</sup> comme souligné par les travaux d'Eisenberg (*vide supra*). Ce système s'est avéré cependant peu efficace, la production s'arrêtant après 2h d'irradiation et les 110 TON<sub>PS</sub> obtenus sont plus faibles que ceux précédemment décrits utilisant **EY**, **RB** et **Rhod-X** comme PSs.<sup>21,31</sup> La prédominance du mécanisme réducteur a encore été une fois mise en évidence par des mesures de spectroscopie d'absorption UV-Vis en présence de **TEOA** et **Co1**, et **Acr** s'est lui aussi révélé être instable en présence de **TEOA** uniquement.<sup>108-111</sup>

Fan et coll ont publié en 2014 des activités similaires en combinant un catalyseur binucléaire [Co<sup>III</sup><sub>2</sub>(dmgH)<sub>4</sub>(μ-4,4'-bpy)Cl<sub>2</sub>] (**Co1<sub>2</sub>**) (bpy = bipyridine) et trois colorants différents; **EY**, **EosineB (EB)** et **RB** ainsi que les DS, **TEA** et **TEOA**.<sup>24</sup> L'étude comparative a révélé que **TEOA** était un DS plus efficace associé avec **EY** et **EB**, tandis que **TEA** fonctionnait mieux avec **EY** et **RB**. La meilleure combinaison, **EY** avec **TEOA** (20%) dans MeCN/H<sub>2</sub>O à pH = 10,0, a conduit à 160 TON<sub>Cat</sub> après 2h d'irradiation (105 TON à pH = 8,0). La comparaison de ce catalyseur binucléaire avec son homologue mononucléaire **Co1** a montré que ce dernier était moins efficace (34 *vs* 105 TON<sub>Cat</sub>), ce qui s'explique par la prédominance d'un mécanisme homolytique plus efficace dans le cas de **Co1<sub>2</sub>**. Cependant les valeurs de TON obtenus avec un catalyseur binucléaire ne peuvent être comparés à celles d'un catalyseur mononucléaire, étant donné qu'il y a deux fois plus de cation cobalt apte à produire H<sub>2</sub> par mole de catalyseur. Ce système est actif dans l'eau pure à pH 8,0, bien que produisant une quantité bien moindre (30 TON<sub>Cat</sub>), et l'utilisation de D<sub>2</sub>O a conduit à la formation principale de D<sub>2</sub> prouvant que le H<sub>2</sub> généré provenait bien des protons de l'eau. Dans ce système, l'arrêt de la catalyse après 2h est attribuée à la dégradation de **EY**, étant donné qu'à ce moment-là, l'absorption caractéristique de **EY** à 525 nm est totalement déplacée ipsochromiquement de 35 nm. La fluorescence de l'état excité <sup>1\*</sup>**EY** est piégée par **Co1**, en contradiction avec les résultats d'Eisenberg, conduisant à l'état réduit du catalyseur Co(II), à nouveau réduit à son état Co(I) par le PS réduit formé au cours du piégeage réducteur de <sup>3\*</sup>**EY** par **TEOA**.

En 2010, l'équipe de Sun a publié l'utilisation des cobaloximes portant un ligand BF<sub>x</sub>-pontant, [Co<sup>II</sup>(L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**Co2**, L = dmgBF<sub>2</sub> (difluoroboryl)dimethylglyoximate ou dp<sub>g</sub>BF<sub>2</sub>(difluoroboryl)diphényllyglyoximate) et [Co<sup>II</sup>(L)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**Co2<sub>cl<sub>a</sub></sub>**, L = dmg(BF)<sub>2/3</sub> ou dp<sub>g</sub>(BF)<sub>2/3</sub>) associé avec **RB** et **TEA**.<sup>28</sup> Le remplacement des ligands à ponts H par des ponts BF<sub>x</sub> augmente la stabilité du catalyseur grâce à la liaison O-B plus forte, ce qui aide le ligand à demeurer coordonné au cobalt.<sup>60,105,112-115</sup> Ces ligands ont également pour effet de rendre le potentiel de réduction du catalyseur moins négatif, favorisant de ce fait le transfert d'électron en provenance du PS. Parmi les quatre catalyseurs testés, **Co2** s'avère être le plus efficace en conditions optimisées (MeCN/H<sub>2</sub>O (1/2), à pH = 10,0 avec 10% TEA), avec 327 TON<sub>Cat</sub> après 5h d'irradiation. La disparition de la bande d'absorption de **RB** à 550 nm après irradiation, additionné au fait que le rajout de **RB** restaure en partie l'activité, semble suggérer que l'arrêt de l'activité soit

principalement dû à la dégradation de **RB**.<sup>21,116</sup> Il est difficile de comparer ces valeurs de TON avec celles obtenues par Eisenberg en raison du ratio PS/Cat très différent.<sup>21</sup> Dans ce cas, c'est le PS qui est en excès par rapport au catalyseur avec un ratio PS/Cat de 4/1. Le pH optimal est de 10,0. A pH plus élevé, la concentration de protons est trop faible pour assurer la protonation de l'espèce réduite Co(I) pour former l'hydrure nécessaire à la génération de H<sub>2</sub>, tandis qu'à pH plus faible, c'est la formation de Co(I) qui se trouve défavorisée. D'après des études de fluorescence et de quenching de luminescence, l'espèce Co(I) est formée à la fois par les quenchings oxydant et réducteur de l'espèce excitée triplet <sup>3</sup>\***RB** dans le cas de **Co2** tandis que pour les catalyseurs chlatrochélates BF<sub>3</sub> pontés, les réactions de transferts d'électrons impliquent également l'état excité singulet <sup>1</sup>\***RB**.

La plupart des publications dans ce domaine concernent l'utilisation de milieux mixtes aqueux/organique sous conditions anaérobiques. Ces conditions expérimentales permettant d'éviter le piégeage des états excités triplet des PS par O<sub>2</sub>, ce dernier existant principalement sous forme triplet. Cependant, la production de H<sub>2</sub> à des échelles industrielles n'est pas compatible avec de telles conditions. En 2012, Reisner a publié un système photocatalytique similaire au premier système publié par Eisenberg, **Co1**, **EY** et TEOA, qui opère en milieu purement aqueux en présence d'oxygène.<sup>64</sup> Le catalyseur [Co<sup>III</sup>(dmgH)<sub>2</sub>(py-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)Cl]<sup>+</sup> (**Co1**<sub>PO<sub>3</sub>H</sub>) a été synthétisé en ajoutant un groupement acide phosphonique sur la pyridine, permettant la solubilité dans l'eau. Sous N<sub>2</sub> à pH = 7,0, le système produit H<sub>2</sub> durant 1 à 2h avec des valeurs de TON<sub>Cat</sub> atteignant 62 tandis qu'en présence de O<sub>2</sub> (21%), approximativement 70 % de l'activité demeure. La faible solubilité de O<sub>2</sub> dans l'eau est une explication avancée pour expliquer la conservation de l'activité sous atmosphère contenant de l'oxygène.

**Tableau 4 :** Résumé des conditions expérimentales et activités en termes de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$ ,  $\text{TON}_{\text{PS}}$  et  $V_{\text{H}_2}$  des systèmes utilisant des colorants de la famille des xanthènes et acridiniums associés avec des catalyseurs moléculaires de type cobaloxime et fer-thiolate.

PS (conc)	Catalyseur (conc)	Ratio PS/Cat	DS (conc)	Solvant	pH	Source d'irradiation	$\text{TON}_{\text{PS}}^a$	$\text{TON}_{\text{Cat}}^b$	$V_{\text{H}_2}^c$ / mL (heures)	Piégeage	Reference
EY (50 $\mu\text{M}$ )	Co1 (248 $\mu\text{M}$ ) + 3 mM dmgH	1/5	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	7,0	Xe lamp (> 450 nm)	900 <sup>d</sup>	165	4 (12 h)	n.c.	Eisenberg (2009) <sup>21</sup>
RB (50 $\mu\text{M}$ )	Co1 (248 $\mu\text{M}$ ) + 1,5 mM dmgH	1/5	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	7,0	Xe lamp (> 450 nm)	450 <sup>d</sup>	91	2,75 (9h)	n.c.	Eisenberg (2009) <sup>21</sup>
Cl-FI (50 $\mu\text{M}$ )	Co1 (248 $\mu\text{M}$ ) + 1,5 mM dmgH	1/5	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	7,0	Xe lamp (> 450 nm)	30 <sup>d</sup>	7	0,17 (5 h)	-	Eisenberg (2009) <sup>21</sup>
Rhod-Se (5 $\mu\text{M}$ )	Co1 (370 $\mu\text{M}$ )	1/74	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	7,0	Xe lamp (> 450 nm)	9400 + 63 $\mu\text{M}$ dmgH	127	9,4 (8 h)	Red.	Eisenberg (2010) <sup>31</sup>
							3700	51	5,5 (8 h)		
Rhod-S (10 $\mu\text{M}$ )	Co1 (200 $\mu\text{M}$ )	1/20	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	7,0	LED (520 nm)	5400	135	3,7 (4h)	Red	
FI (500 $\mu\text{M}$ )	Co1 (500 $\mu\text{M}$ )	1/1	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	7,0	LED (520 nm)	126	63	3,6 (24 h)	Red.	
FI-Co1 dyad		-	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	7,0	LED (520 nm)	40	20 <sup>d</sup>	1 (24 h)	Red	Eisenberg (2011) <sup>95</sup>
FI-Co1 dyad		-	TEOA (5%)	H <sub>2</sub> O	7,0	LED (520 nm)	22	11 <sup>d</sup>	0,5 (28 h)	Red	
Acr (150 $\mu\text{M}$ )	Co1 (250 $\mu\text{M}$ )	3/5	TEOA (2,5%)	DMF/H <sub>2</sub> O (3:1)	9,0	Xe lamp (> 420 nm)	110	66	8,1/2,03 (2 h)	Red.	Zhao & Zhu (2011) <sup>104</sup>
EY (22 $\mu\text{M}$ )	Co1 <sub>PO3H</sub> (44 $\mu\text{M}$ )	1/2	TEOA (0,1 M)	H <sub>2</sub> O	7,0	Solar Light Simulator (> 420 nm)	125	62	0,33 (1 h)	n.c.	Reisner (2012) <sup>64</sup>
EY (400 $\mu\text{M}$ )	Co1 <sub>2</sub> (370 $\mu\text{M}$ )	1,08/1	TEOA (20%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	10,0	Xe lamp (> 420 nm)	296	160 <sup>e</sup>	7,36 (2 h)	Indifférent	Fan (2014) <sup>24</sup>
RB (400 $\mu\text{M}$ )	Co1 <sub>2</sub> (370 $\mu\text{M}$ )	1,08/1	TEOA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	8,0	Xe lamp (> 420 nm)	57	31 <sup>e</sup>	1,4 (2h)	Indifférent	
EB (400 $\mu\text{M}$ )	Co1 <sub>2</sub> (370 $\mu\text{M}$ )	1,08/1	TEOA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	8,0	Xe lamp (> 420 nm)	39	21 <sup>e</sup>	0,96 (2h)	Indifférent	
EY (400 $\mu\text{M}$ )	Co1 <sub>2</sub> (370 $\mu\text{M}$ )	1,08/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	8,0	Xe lamp (> 420 nm)	61	33	1,52 (2h)	Indifférent	
RB (400 $\mu\text{M}$ )	Co1 <sub>2</sub> (370 $\mu\text{M}$ )	1,08/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	8,0	Xe lamp (> 420 nm)	57	30,6	1,4 (2h)	Indifférent	
EB (400 $\mu\text{M}$ )	Co1 <sub>2</sub> (370 $\mu\text{M}$ )	1,08/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	8,0	Xe lamp (> 420 nm)	7,2	3,9	0,18 (2h)	Indifférent	

PS (conc)	Catalyseur (conc)	Ratio PS/Cat	DS (conc)	Solvant	pH	Source d'irradiation	TON <sub>PS</sub> <sup>a</sup>	TON <sub>Cat</sub> <sup>b</sup>	V <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>c</sup> / mL (heures)	Piégeage	Reference
EY (400 μM)	Co1 (370 μM)	1,08/1	TEOA (20%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	10,0	Xe lamp (> 420 nm)	63	34	1,54 (2h)	Indifférent	
EY (400 μM)	Co <sub>2</sub> 1 (370 μM)	1,08/1	TEOA (20%)	H <sub>2</sub> O	8,0	Xe lamp (> 420 nm)	56	30	1,39 (2h)	Indifférent	Fan (2014) <sup>24</sup>
RB (400 μM)	Co2 (100 μM)	4/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:2)	10,0	Xe lamp (> 400 nm)	82	327	4,0 (5h)	Indifférent	Sun (2010) <sup>28</sup>
RB (400 μM)	Co <sub>2</sub> Ph (100 μM)	4/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:2)	10,0	Xe lamp (> 400 nm)	13	25	0,3 (5h)		
RB (400 μM)	Co <sub>2</sub> cla (100 μM)	4/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:2)	10,0	Xe lamp (> 400 nm)	48	96	1,2 (5h)		
RB (400 μM)	Co <sub>2</sub> Phcla (100 μM)	4/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:2)	10,0	Xe lamp (> 400 nm)	17	17	0,2 (5h)		
EY (500 μM)	Fe <sub>2</sub> 1 (50 μM) + 10 eq γ-Cyclodextrines	10/1	TEA (10%)	H <sub>2</sub> O	10,0	Xe lamp (> 450 nm)	38/19	190 <sup>d</sup> /95	0,58 (24 h)	Oxid.	Sun (2012) <sup>53</sup>
EY (500 μM)	Fe <sub>2</sub> 1 (50 μM)	10/1	TEA (10%)	H <sub>2</sub> O	10,0	Xe lamp (> 450 nm)	6,4	32	0,01	Oxid.	
EY (200 μM)	Fe <sub>2</sub> 2 (100 μM)	2/1	TEA (10%)	H <sub>2</sub> O (+ SDS micelles)	10,5	Thorlabs LED (455 nm)	46	46	0,34 (8)	Oxid.	Gloaguen (2014) <sup>50</sup>
EY (444 μM)	Fe <sub>2</sub> 3 (4,44 nM)	100000/1	TEOA (0,15 M)	H <sub>2</sub> O	7,0	Solar Light Simulator (> 420 nm)	5	500000	0,27 (24 h)	Oxid.	Reisner (2013) <sup>117</sup>

<sup>a</sup>TON<sub>PS</sub> est défini par le nombre de moles de H<sub>2</sub> produites divisé par deux fois le nombre de mole de PS; <sup>b</sup>TON<sub>Cat</sub> représente le nombre de cycle catalytiques réalisé par le catalyseur, c'est-à-dire le nombre de moles de H<sub>2</sub> divisé par le nombre de mole de catalyseur; <sup>c</sup>V<sub>H<sub>2</sub></sub> représente le volume de H<sub>2</sub> généré par le système à la fin de l'irradiation, ramené à un volume de solution de 5 mL; <sup>d</sup>incohérence entre les TON donnés et recalculés à partir de n<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ou V<sub>H<sub>2</sub></sub>

### V.1.b. Catalyseurs de Fer–thiolate et hydrogénase

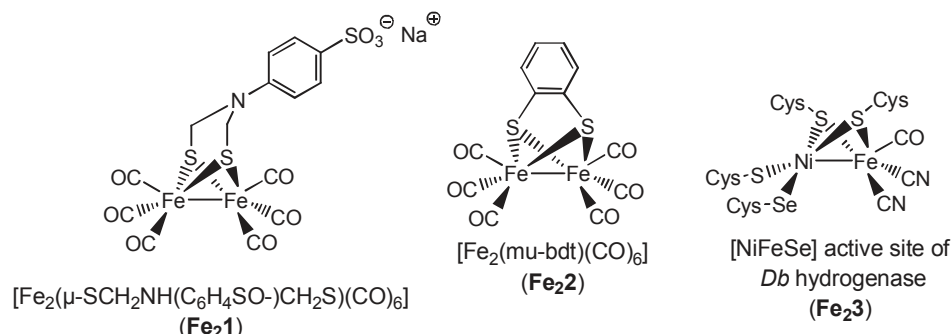
Etant particulièrement abondant en plus d'être neutre d'un point de vue environnemental, le fer est un excellent choix pour le développement de catalyseurs de production de H<sub>2</sub>. C'est en effet le métal présent dans les sites actifs des enzymes hydrogénases, qu'elles soient mononucléaire à Fe ou bi-nucléaire à Fe–Fe ou Ni–Fe avec des ponts cystéine et des ligands carbonyles. L'enzyme hydrogénase à centre actif Fe–Fe est capable de catalyser avec un turnover très élevé la réduction réversible des protons à pH neutre et à faible surtension. De ce fait beaucoup d'efforts ont été déployés pour développer des complexes fer–thiolate de type [Fe<sub>2</sub>(μ-SRS)(CO)<sub>6-x</sub>L<sub>x</sub>] (R = groupement organique, L = ligand donneur d'électron, x ≤ 4) mimant le site actif. Les propriétés électrochimiques et électrocatalytiques de ce type de complexes ont largement été étudiées et ont contribué à la compréhension du mécanisme d'évolution de H<sub>2</sub> par les hydrogénases.<sup>118-121</sup> Ces complexes di fer dithiolate ont déjà été employés pour la production photo-induite de H<sub>2</sub> en association avec des PS basés sur des métaux nobles mais aussi avec des systèmes hybrides utilisant des quantum dots nanocristallins.<sup>122,123</sup> Ils souffrent cependant d'une faible solubilité dans l'eau, d'une faible stabilité et également d'une faible tolérance à O<sub>2</sub>, et ont donc principalement été utilisés en milieu mixte eau/solvant organique.

A notre connaissance, seuls deux systèmes utilisant ces complexes en tant que Cat associés à un colorant organique ont été publiés (**Schéma 5**). Dans les deux cas, le cycle catalytique opère selon un piégeage oxydant, contrairement aux systèmes décrits ci-dessus utilisant les cobaloximes.

L'équipe de Sun a en 2012 décrit l'utilisation d'un catalyseur de fer fonctionnalisé par une fonction sulfonate (**Fe<sub>2</sub>1**) avec deux colorants organiques (**EY** ou **RB**).<sup>53</sup> Ils ont contourné le problème du manque de solubilité en incluant **Fe<sub>2</sub>1** et **EY** ou **RB** dans la cavité hydrophobe de cyclodextrines (β- et γ-cyclodextrines, notées β- et γ-CDs), formant des structures hôte-invités, l'extérieur hydrophile des cyclodextrines permettant la solubilité dans l'eau ainsi qu'une meilleure stabilité. Dans le cas du catalyseur **Fe<sub>2</sub>1** encapsulé, la stabilité accrue est attribuée à l'environnement de la CD qui ressemble à celui de la protéine protégeant le site actif chez l'hydrogénase. De plus, l'environnement hydrophobique est également bénéfique aux cycles xanthènes tétra-halogénés, car il prévient le clivage photo-induit des liaisons C–X en milieu aqueux, en plus de restreindre la rotation du groupement benzoate menant à l'isomérisation des colorants en lactones ou zwitterions. Des études électrochimiques des états excités singulets et triplets de **EY** incorporés dans les CDs ainsi que des études d'inhibition de luminescence ont montré que la catalyse opérait *via* piégeage oxydant de <sup>1</sup>\***EY** par **Fe<sub>2</sub>1** étant donné que **EY**<sup>-</sup> ( $E_{\text{Red}} = -1,06$  V vs ECS) n'est pas capable de réduire le catalyseur **Fe<sub>2</sub>1** ( $E_{\text{Red}} = -1,17$  à  $-1,29$  V). Le transfert d'électron initial conduit à la formation de l'espèce Fe<sup>0</sup>Fe<sup>I</sup>, qui va ensuite former l'hydrure par addition oxydante d'un proton. L'inclusion dans les γ-cyclodextrines conduit aussi à l'augmentation du temps d'émission des colorants et accélère les transferts d'électrons entre <sup>1</sup>\***EY** et **Fe<sub>2</sub>1**, du fait du rapprochement des deux entités. Cela résulte en l'accroissement considérable de la production photocatalytique dans H<sub>2</sub>O contenant 10% de TEA à pH = 10,0 en présence de



10 équivalents de CDs, allant de sept fois plus pour **RB/Fe<sub>2</sub>1** (4 TON<sub>Cat</sub> en 10h contre 30 TON<sub>Cat</sub> en 18h) à plus de neuf fois plus dans le cas de **EY/Fe<sub>2</sub>1** (8 TON<sub>Cat</sub> en 14h contre 75 en 24h) comparé aux systèmes équivalents sans CDs. Malgré de faibles valeurs de TON obtenues, ces résultats sont prometteurs, les cyclodextrines étant peu chères et faciles à synthétiser.



**Schéma 5** : Structures des catalyseurs de fer-thiolate utilisés associés à des colorants organiques

En 2014, Gloaguen et coll. ont adopté une approche similaire en incorporant le Cat **Fe<sub>2</sub>2** et **EY** dans des micelles de sodium dodécyl sulfate (SDS), ce qui résulte, dans un mélange H<sub>2</sub>O/EtOH, en l'augmentation de l'activité d'un facteur quatre comparé au système sans micelles.<sup>50</sup> De façon intéressante, si à la fois la stabilité et les TONs obtenus avec ce système **EY/Fe<sub>2</sub>2/SDS** sont inférieurs à ceux obtenus avec **EY/Fe<sub>2</sub>1/CD**, les TONs obtenus avec le système **EY/Fe<sub>2</sub>2** en absence de SDS sont plus élevés que ceux obtenus avec le système **EY/Fe<sub>2</sub>1** en absence de CDs en conditions similaires. Cela suggère que le catalyseur **Fe<sub>2</sub>2** est intrinsèquement plus performant que le catalyseur **Fe<sub>2</sub>1**, mais que l'effet stabilisant obtenu avec les CDs est plus important qu'avec les micelles de SDS.

En 2013, le groupe de Reisner a publié l'utilisation de l'enzyme hydrogénase [NiFeSe] de *Desulfomicrobium baculatum*, associé à **EY** en milieu aqueux à pH neutre, obtenant un TON de 500000.<sup>117</sup> Bien que ce chiffre soit impressionnant, il faut souligner qu'il est essentiellement dû à la faible concentration d'enzyme utilisée (4,4 nM), et que la quantité de H<sub>2</sub> générée après 4h est seulement de 1 μmol. Par ailleurs, ce système peut fonctionner sous de "hauts" niveaux d'O<sub>2</sub>, bien que seulement 10 % de l'activité anaérobie soit maintenue à concentration atmosphérique de O<sub>2</sub> (21%). Cette activité a été attribuée à la distance relativement grande entre l'hydrogénase et les espèces réactives de l'oxygène (EROs), en comparaison avec leur proximité lorsque l'enzyme est immobilisée sur TiO<sub>2</sub>.

### V.1.c. Complexes de nickel à ligand sulfurés ou phosphorés

Plus récemment, des systèmes efficaces sans métaux nobles ont été décrits avec des catalyseurs de nickel portant des ligands pyridinedithiolate, benzénethiolate, ou contenant du phosphore. Ces catalyseurs ont été utilisés en raison de leur efficacité ou de celle de complexes similaires, en électrocatalyse de réduction des protons (**Schéma 6**).

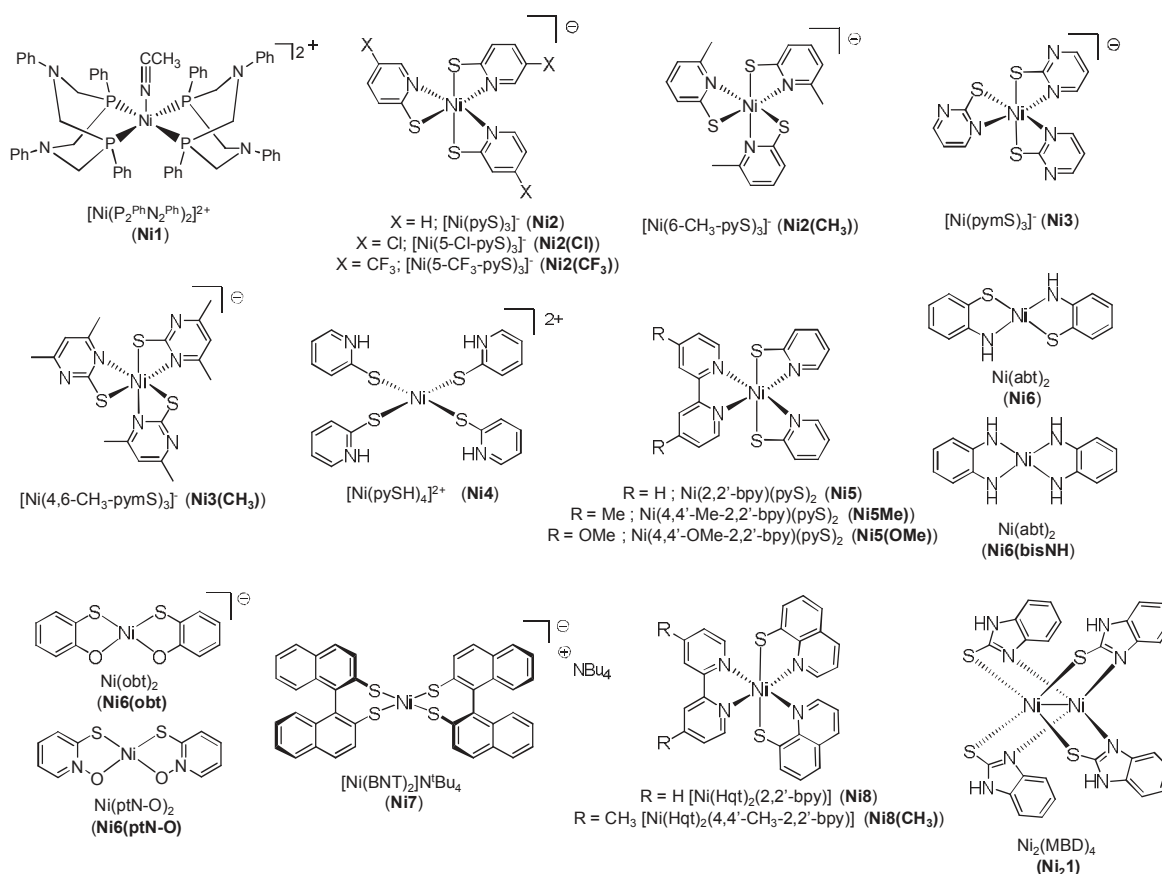
L'équipe de Eisenberg et Holland ont testé en 2011 l'association de **EY** et du catalyseur **Ni1**, précédemment décrit par Dubois and coll.,<sup>124,125</sup> dans MeCN/H<sub>2</sub>O (1/1) en présence de NaHA comme DS.<sup>57</sup> Bien que les valeurs de TONs obtenues soient très faibles, il s'agit cependant du seul exemple d'un système dépourvu de métaux nobles capable d'opérer en milieu acide (pH = 2,25). **EY** est cependant instable en solution dans MeCN/H<sub>2</sub>O contenant NaHA en l'absence de catalyseur, mais l'addition de **Ni1** inhibe la décomposition du PS en piégeant son état réduit. L'ascorbate est en effet sujet à oxydation, et il est connu pour contribuer au blanchiment de solutions de PS.<sup>76,88</sup> La vitesse initiale à laquelle opère le système est dépendante de la concentration de Cat et non de PS. Les études d'électrocatalyse à différents pHs n'ont pas permis de déterminer quelle était l'étape limitante du cycle catalytique, seulement qu'elle était différente selon le pH, ce qui pourrait correspondre à la formation de l'hydrure métallique.

Entre 2012 et 2015, la même équipe a décrit plusieurs systèmes associant **FI** comme PS et plusieurs séries de catalyseurs de nickel à ligand pyridine-thiolate (pyS) et 2-aminobenzèthiolate (abt), **Ni2-Ni6**, obtenant des valeurs de TONs<sub>Cat</sub> allant jusqu'à 5500, 7335 et 6000 respectivement avec **Ni2**, **Ni5(OMe)** et **Ni6**.<sup>22,97,98</sup> Encore une fois, ces valeurs élevées ont été obtenues à la faveur d'un ratio PS/Cat très élevé (500/1 et 100/1) afin de promouvoir la réduction du catalyseur, qui est l'étape limitante. Par ailleurs, ces catalyseurs se sont avérés être particulièrement stables, les systèmes étant capables d'opérer jusqu'à 100 h. D'un point de vue mécanistique, l'étude de 2012 propose que la protonation d'un des azotes d'un ligand pyS décoordiné constitue l'espèce active du catalyseur **Ni2**.<sup>33</sup> H<sub>2</sub> se formerait par la suite entre ce proton et l'hydrure formé sur le centre métallique réduit en Ni(I), bien que davantage d'études ne soient requises pour confirmer ce mécanisme. Ce mécanisme de couplage hétérogène diffère du mécanisme binucléaire privilégié par les cobaloximes par exemple.

En 2013, une étude électrochimique plus complète portant sur plusieurs catalyseurs de nickel pyS avec différents substituants a montré que ces systèmes opéraient bien selon ce mécanisme d'hétérocouplage, qui a également été proposé en 2015 pour le catalyseur analogue de nickel bis(2-aminobenzèthiolate) (abt **Ni6**).<sup>97,98</sup> Ce dernier peut d'ailleurs être considéré comme le plus intéressant de cette série, car bien qu'ils soient tous très efficaces en réduction des protons, ce dernier est également capable de produire une quantité significative de H<sub>2</sub> en milieu purement aqueux (bien qu'un pH élevé soit nécessaire à la solubilité des composants).

Un catalyseur analogue **Ni7** reporté par Fan et coll. en 2015 n'est actif que durant 4h et atteint des valeurs de TON bien moindre, allant jusqu'à 676 en association avec **EY** et **TEA** dans un milieu MeCN/H<sub>2</sub>O à pH = 10,0, mais dans ce cas, le rapport PS/Cat est faible (4/1).<sup>103</sup>





**Schéma 6 :** Structures des catalyseurs de nickel à ligands soufrés utilisés en association avec des colorants organiques appartenant à la famille des xanthènes.

En 2016, Fan a publié un système très efficace utilisant un catalyseur de nickel analogue à **Ni5(Me)**; le complexe **Ni8**.<sup>101</sup> Utilisé dans des conditions similaires, en association à **FI** et TEA dans EtOH/H<sub>2</sub>O (1/1), ce système conduit à 7634 TON<sub>Cat</sub>, valeur similaire à celle obtenue avec **FI/Ni5(Me)**. Cependant, le système **FI/Ni5(Me)** possédait une plus grande longévité (30h *vs* 8h). Cela peut s'expliquer par la plus grande concentration de **FI** utilisée dans le système **FI/Ni5(Me)** qui lui permet de ne pas être limité par la décomposition de **FI**. Nous pouvons donc supposer que le catalyseur **Ni8** est le plus efficace, mais que le système était limité par la décomposition de **FI**.

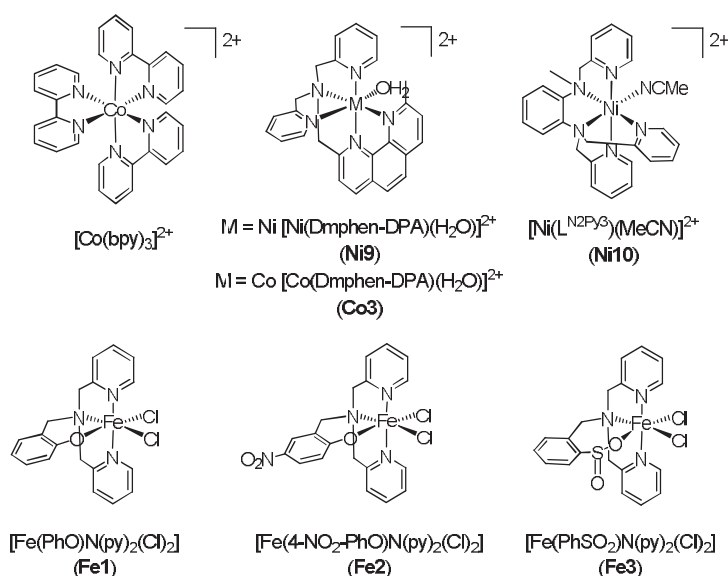
Les systèmes **FI/Ni21** et **FI/Ni9**, ce dernier appartenant à la famille des polypyridiniques, ont été décrits par Chen en 2013 et 2014 respectivement, cependant les valeurs de TON<sub>Cat</sub> obtenues de 320 et 14 sont relativement faibles et ne peuvent se comparer à ceux décrits ci-dessus.<sup>99,100</sup> En effet, le catalyseur binucléaire **Ni21** opère via un piégeage oxydant et le mécanisme de production de H<sub>2</sub> fait intervenir la décooordination et la protonation d'un azote du ligand, faisant probablement intervenir les deux centres métalliques, de façon similaire aux catalyseurs précédents. La nature du piégeage de **FI**, lorsqu'il est utilisé avec **Ni9**, n'a pas été discutée, mais la formation de H<sub>2</sub> est probablement issue du couplage homogène de deux hydrures métalliques. La décomposition de **Ni9** sous irradiation explique la faible activité, et la stabilité apparente de **Ni21** est sans doute due à la haute concentration de **FI** utilisée. A noter que ce système, ainsi que **Ni5(Me)**, se sont révélés moins efficaces en utilisant **EY** à la place de **FI**, malgré son état excité

triplet, du fait de sa dégradation plus rapide sous irradiation. De plus, des études spectroscopiques ont montré que l'état réduit de **EY** subissait également une coupure des liaisons C-X, aboutissant à la formation de **FI**.

#### V.1.d. Catalyseurs de fer, nickel et cobalt portant des ligands polypyridiniques.

Quelques exemples des systèmes utilisant des catalyseurs de fer, nickel et cobalt portant des ligands polypyridiniques ou amino pyridine ont été publiés ces dernières années en association avec des colorants organiques.<sup>96,100,102,126</sup>

En 2011, l'équipe de Sun a publié un système associant **RB** et le complexe de cobalt  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  qui avait déjà été utilisé avec des PS d'iridium ou de ruthénium.<sup>126</sup> Après 2h d'irradiation dans MeCN/H<sub>2</sub>O (1/1) en présence de TEA (pH = 10,0), ce système atteint 2076 TON<sub>PS</sub>, et se révèle plus actif qu'un système analogue utilisant les cobaloximes **Co1** ou **Co2** dans des conditions similaires. Des études de quenching de luminescence et de spectroscopie UV-Visible ont mis en évidence une interaction particulière de nature électrostatique entre  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$  cationique et le colorant **RB** chargé négativement, conduisant à un piégeage oxydant de  $^1\text{RB}$  par ce dernier. Le piégeage oxydant de l'état triplet de  $^3\text{RB}$  est également envisagé bien que moins rapide, tandis que le piégeage réducteur aboutit à une impasse, l'état réduit de **RB** étant incapable de réduire le catalyseur.



**Schéma 7** : Structures des catalyseurs de fer, cobalt et nickel portant des ligands polypyridiniques et utilisés en association avec des colorants xanthènes pour la production photocatalytique de H<sub>2</sub>.

Par la suite, Chen et coll ont utilisé en 2015 un catalyseur de cobalt à ligand aminopyridine pentadendate portant une unité phénanthroline, **Co3**, et ont obtenu un TON<sub>Cat</sub> de 660 en association avec un PS d'iridium  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$  et TEA, tandis que des valeurs de TON<sub>Cat</sub> de 14 et 5 sont obtenus respectivement lorsque les colorants **FI** et **EB** sont utilisés.<sup>100</sup> Des études par spectroscopie d'émission et électrochimie ont conclu à un mécanisme réducteur aboutissant à

l'état réduit du catalyseur, suivi par la formation d'un hydrure  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ . Les conditions photocatalytiques basiques ( $\text{pH} = 10,0$ ) défavorisent le dégagement d' $\text{H}_2$  par réaction de cet hydrure avec un proton. Le dégagement d' $\text{H}_2$  requiert une réduction supplémentaire, évaluée à  $E = -1,7 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$  ( $-1,34 \text{ V vs ECS}$ ). Cette réduction supplémentaire ne peut être accomplie par les colorants organiques, les potentiels de réduction de ces derniers n'étant pas suffisamment négatifs à l'état fondamental ou excité, expliquant leur manque d'activité.

L'équipe de Verani a publié en 2016 le catalyseur de nickel  $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{N}_2\text{Py}_3})(\text{MeCN})]^{2+}$  (**Ni10**), possédant une structure similaire aux catalyseurs **Ni9** et **Co3**. Associé à **FI**, **Ni10** conduit à un  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  de 3500 dans  $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (1/1) en présence de TEA à  $\text{pH} = 12,0$ .<sup>102</sup> Si le  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  élevé obtenu repose sur un ratio PS/Cat élevé le système est capable de maintenir la production de  $\text{H}_2$  pendant 24h. Le mécanisme semble être assisté par le ligand, aboutissant à l'espèce active  $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{N}_2\text{Py}_3})^*]$ , au contraire des catalyseurs de cobalt similaires; mécanisme appuyé par des études électrochimiques et des calculs DFT.

Finalement, un système très efficace a été publié par McNamara et coll en 2016 utilisant un complexe de fer mononucléaire polypyridinique, **Fe1**. Un  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  dépassant 2100 a été obtenu lorsque ce catalyseur est utilisé avec **FI**.<sup>96</sup> Un piégeage réducteur de  $^*\text{FI}$  par TEA a été mis en évidence en conditions catalytiques, bien que la variation des conditions expérimentales soit en mesure de modifier ce chemin mécanistique. Les catalyseurs analogues **Fe2** et **Fe3**, se sont montrés moins efficaces associés avec TEA et **FI**, obtenant respectivement 1000 et 740  $\text{TON}_{\text{Cat}}$ ; la faible activité de **Fe3** est imputée à sa stabilité inférieure relativement à **Fe1** et **Fe2**. Des études d'électrocatalyse ont montré que **Fe2** possède un plus faible surtension que **Fe1** et **Fe3**, ce qui pourrait expliquer son manque d'efficacité comparé à **Fe1**. A noter que le système **FI/Fe1/TEA** est également capable de générer  $\text{H}_2$  dans de l'eau de lac filtrée, obtenant 1000 TON dans ces conditions.

**Tableau 5 :** Résumé des conditions expérimentales et activités en termes de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$ ,  $\text{TON}_{\text{PS}}$  et  $V_{\text{H}_2}$  des systèmes utilisant des colorants de la famille des xanthènes et acridiniums associés avec des catalyseurs moléculaires de nickel avec des ligands soufrés/phosphorés ainsi que de fer, nickel et cobalt portant des ligands polypyridiniques

PS (conc)	Catalyseur (conc)	Ratio PS/Cat	DS (conc)	Solvant	pH	Source d'irradiation	$\text{TON}_{\text{PS}}^a$	$\text{TON}_{\text{Cat}}^b$	$V_{\text{H}_2}^c$ / mL (heures)	Piégeage	Reference
EY (300 $\mu\text{M}$ )	Ni1 (140 $\mu\text{M}$ )	2,14/1	NaHA (100 mM)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	2,25	Hg Lamp (> 410 nm)	75	80	1,38 (8 h)	Red.	Eisenberg & Holland (2011) <sup>57</sup>
FI (2 mM)	Ni2 (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (5%)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	12,2	Green LED (520 nm)	22	5500	2,7 (40 h)	Red.	Eisenberg & Holland (2012) <sup>22</sup>
FI (2 mM)	Ni2(Cl) (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (0,36 M)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	11,6	Green LED (520 nm)	14	3420	1,7 (30 h)	Red.	Eisenberg & Holland (2013) <sup>97</sup>
FI (2 mM)	Ni2(CF <sub>3</sub> ) (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (0,36 M)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	11,6	Green LED (520 nm)	9	2282	1,1 (30 h)	Red.	
FI (2 mM)	Ni2(CH <sub>3</sub> ) (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (0,36 M)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	11,6	Green LED (520 nm)	20	5020	2,5 (30 h)	Red.	
FI (2 mM)	Ni3 (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (0,36 M)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	11,6	Green LED (520 nm)	6,6	1660	0,81 (30 h)	Red.	
FI (2 mM)	Ni3(CH <sub>3</sub> ) (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (0,36 M)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	11,6	Green LED (520 nm)	15	3730	1,8 (30 h)	Red.	
FI (2 mM)	Ni4 (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (0,36 M)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	11,6	Green LED (520 nm)	14	3520	1,7 (30 h)	Red.	
FI (2 mM)	Ni5 (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (0,36 M)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	11,6	Green LED (520 nm)	12,4	3095	1,5 (30 h)	Red.	
FI (2 mM)	Ni5(Me) (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (0,36 M)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	11,6	Green LED (520 nm)	19	4297	2,1 (30 h)	Red.	
FI (2 mM)	Ni5(OMe) (4 $\mu\text{M}$ )	500/1	TEA (0,36 M)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	11,6	Green LED (520 nm)	29	7335	3,6 (30 h)	Red.	
FI (2 mM)	Ni6 (20 $\mu\text{M}$ )	100/1	TEOA (0,35 M)	H <sub>2</sub> O	9,8	Green LED (520 nm)	120	6000	14,7 (> 100 h)	Red.	
FI (2 mM)	Ni6(bisNH) (20 $\mu\text{M}$ )	100/1	TEOA (0,35 M)	H <sub>2</sub> O	9,8	Green LED (520 nm)	18	900	2,2	n.c.	
FI (2 mM)	Ni6(obt) (20 $\mu\text{M}$ )	100/1	TEOA (0,35 M)	H <sub>2</sub> O	9,8	Green LED (520 nm)	112	5600	13,7	n.c.	
FI (2 mM)	Ni6(ptN-O) (20 $\mu\text{M}$ )	100/1	TEOA (0,35 M)	H <sub>2</sub> O	9,8	Green LED (520 nm)	118	5900	14,5	n.c.	
FI (2 mM)	Ni <sub>2</sub> I (200 $\mu\text{M}$ )	100/1	TEA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	10,5	Xe lamp (> 400 nm)	6,4	320	7,8 (12 h)	Oxid.	Chen (2013) <sup>99</sup>
EY (2 mM)	Ni <sub>2</sub> I (200 $\mu\text{M}$ )	100/1	TEA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	10,5	Xe lamp (> 400 nm)	4,4	218	5,3 (11h)	n.c.	

PS (conc)	Catalyseur (conc)	Ratio PS/Cat	DS (conc)	Solvant	pH	Source d'irradiation	TON <sub>PS</sub> <sup>a</sup>	TON <sub>Cat</sub> <sup>b</sup>	V <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>c</sup> / mL (heures)	Piégeage	Reference
<b>EB</b> (2 mM)	<b>Ni<sub>2</sub>I</b> (200 μM)	100/1	TEA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	10,5	Xe lamp (> 400 nm)	3	156	3,8 (11h)	n.c.	
<b>EY</b> (400 μM)	<b>Ni7</b> (100 μM)	4/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	10,0	Xe lamp (> 420 nm)	338	676	8,26 (4 h)	Indifférent	Fan (2015) <sup>103</sup>
<b>FI</b> (1 mM)	<b>Ni8</b> (5 μM)	200/1	TEA (5%)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	12,3	Xe lamp (> 420 nm)	59	5923	4,35 (8 h)	Red.	Fan (2016) <sup>101</sup>
<b>FI</b> (1 mM)	<b>Ni8(CH<sub>3</sub>)</b> (5 μM)	200/1	TEA (5%)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	12,3	Xe lamp (> 420 nm)	76	7634	4,67 (8 h)	Red.	
<b>EY</b> (1 mM)	<b>Ni8</b> (5 μM)	200/1	TEA (5%)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	12,3	Xe lamp (> 420 nm)	27	2671	1,97 (8 h)	Red.	
<b>EY</b> (1 mM)	<b>Ni8(CH<sub>3</sub>)</b> (5 μM)	200/1	TEA (5%)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	12,3	Xe lamp (> 420 nm)	37	3672	2,7 (8 h)	Red.	
<b>RB</b> (40 μM)	<b>[Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup></b> (400 μM)	10/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)	10,0	Xe lamp (> 450 nm)	2076	104	5,1 (2 h)	Ox.	Sun (2011) <sup>126</sup>
<b>FI</b> (500 μM)	<b>Co3</b> (100 μM)	5/1	TEA (10%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:3)	10,0	Xe lamp (> 400 nm)	5,6	14	0,17 (4 h)	n.c.	Chen (2015) <sup>100</sup>
<b>FI</b> (1,9 mM)	<b>Fe1</b> (2 μM)	950/1	TEA (5%)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	12,5	Green LED (520 nm)	4,4	2100	0,5 (24 h)	Red.	McNamara (2016) 96
<b>FI</b> (1,8 mM)	<b>Fe2</b> (2 μM)	900/1	TEA (5%)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	12,5	Green LED (520 nm)	2	1000	0,25 (24 h)	n.c.	
<b>FI</b> (1,8 mM)	<b>Fe3</b> (2 μM)	900/1	TEA (5%)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	12,5	Green LED (520 nm)	1,6	740	0,175 (24 h)	n.c.	
<b>FI</b> (1 mM)	<b>Ni10</b> (5 μM)	200/1	TEA (5%)	EtOH/H <sub>2</sub> O (1:1)	12,0	Green LED (520 nm)	35	3500	2,14 (24 h)	n.c.	Verani (2016) <sup>102</sup>

### V.1.e. Conclusion

Depuis 2009, une vingtaine de systèmes associant des colorants dérivés du xanthène et des catalyseurs de métaux de transition ont été publiés. Nous avons constaté que les premiers systèmes publiés utilisant les cobaloximes et les fer-thiolates comme catalyseurs étaient globalement inefficaces avec **FI**, et utilisaient ses dérivés halogénés **EY** et **RB**, ainsi que **Rhod** et **Acr**. L'argument principal étant que ces derniers possèdent un état excité triplet à la durée de vie (dizaines de  $\mu\text{s}$ ) permettant le transfert d'électron bi-moléculaire, contrairement à celui de **FI** ( $<5$  ns). Cependant, à partir de 2012, les systèmes utilisant des catalyseurs de Ni à ligands soufrés ou de Fe, Co et Ni à ligands polypyridiniques utilisent majoritairement **FI**. L'équipe d'Eisenberg, a en effet montré en 2011 qu'une haute concentration de **FI** ( $> 500 \mu\text{M}$ ) permettait d'accroître la durée de vie de l'état excité singulet suffisamment pour permettre les transferts d'électrons, bien qu'elle reste de l'ordre de la dizaine de ns. Ces études montrent également que **FI** est plus stable sous conditions photocatalytiques que ses dérivés halogénés, ces derniers subissant une coupure des liaisons C-X à l'état réduit. Finalement, elle possède un potentiel de réduction plus cathodique que **EY** et **RB**, la présence de ces substituants halogènes attracteurs déplace les potentiels de réduction de ces colorants vers des valeurs plus positives, ce qui rend le transfert d'électron vers le catalyseur moins exergonique. Les valeurs de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  évoluent également de façon croissante, grâce à l'utilisation d'un excès de PS par rapport au Cat, favorisant la réduction de ce dernier (haut ratio PS/Cat); ce qui a été observé en parallèle pour les systèmes combinant catalyseurs de Co et PS de **Ru** ou **Re** (voir paragraphe IV).

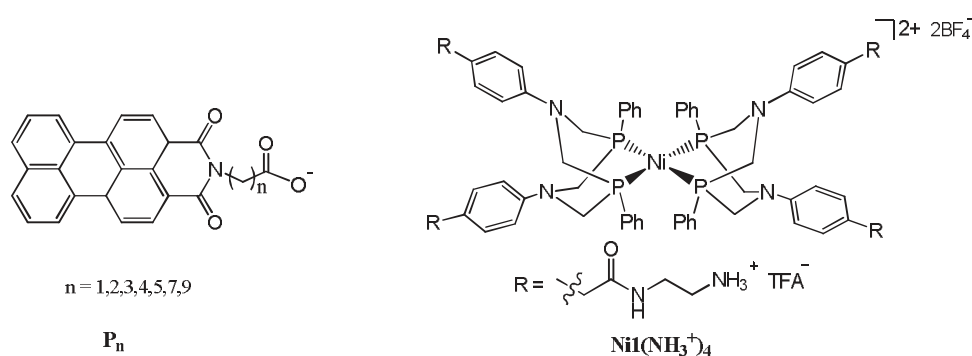
Ces colorants commerciaux ont prouvé leur efficacité, certains systèmes combinent haut  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et grande stabilité, allant jusqu'à 100 h, mais ils restent majoritairement limités à un milieu hydro-organique basique, limitant leur décomposition et permettant leur solubilité. Un moyen de remédier à cela serait d'utiliser un PS dont les propriétés pourraient être ajustées par le biais de la synthèse afin de correspondre aux critères désirés. La prochaine partie décrira donc les systèmes associant des photosensibilisateurs «non commerciaux» à des catalyseurs de métaux de transition.

## V.2. Systèmes utilisant un colorant de type pérylène mono-imide

Les dérivés de pérylènes, notamment les pérylènes mono- et bis-imide sont utilisés depuis longtemps. Leur très grande stabilité leur a permis d'être utilisés dans l'industrie automobile et textile depuis les années 1910.<sup>127,128</sup> De plus, leurs propriétés optiques et électrochimiques peuvent être aisément ajustées, *via* une fonctionnalisation appropriée, étendant leur applications aux dispositifs optiques, telles que les cellules photovoltaïques organiques,<sup>129-132</sup> les cellules de Grätzel<sup>133</sup> ou les OLEDs,<sup>134,135</sup> et l'imagerie médicale.<sup>136,137</sup> Leur système  $\pi$  étendu leur permet en outre de stabiliser des espèces réduites en milieu aqueux,<sup>138</sup> particularité intéressante pour la production photocatalytique de  $\text{H}_2$ , ce qui rend ces molécules particulièrement attractives dans ce domaine.

Récemment, l'équipe de Stupp a publié une série de pérylènes mono-imide fonctionnalisés sur la position imide par des chaînes n-alkyl ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 7, \text{ et } 9$ ) portant une fonction acide

carboxylique terminale.<sup>58,139</sup> Ces chromophores amphiphiles forment des assemblages supramoléculaires dans l'eau lors de l'ajout d'un sel, menant à la formation d'hydrogels. Ces hydrogels ont été testés pour la production photocatalytique de H<sub>2</sub> en association avec une version soluble dans l'eau du catalyseur de nickel phosphine de Dubois intégrant des charges ammonium positives dans sa sphère de coordination secondaire (**Schéma 8**). Dans ce système, le couple acide ascorbique/ascorbate de sodium a été utilisé comme DS. Tous les hydrogels montrent une activité photocatalytique de production de H<sub>2</sub> dans l'eau à pH = 4,0, s'échelonnant de 170 (n = 1) à 400 TON<sub>Cat</sub> (n = 5). Cette activité, étonnante si l'on se fie au temps de vie très court du colorant (< 5 ns), est sans doute due au fait que l'hydrogel rapproche les composants du système photocatalytique (*i.e.* Cat, PS et SD).



**Schéma 8** : Structures des pérylènes amphiphiles et du catalyseur de Dubois modifié décrits par Stupp.

### V.3. Systèmes utilisant un photosensibilisateur bodipy

La classe de colorant bore-dipyrrrométhène (Bodipy) a déjà été utilisée dans de multiples domaines,<sup>140</sup> tels que dans les lasers à colorants,<sup>141,142</sup> la bio-imagerie,<sup>143,144</sup> la détection de petites molécules<sup>145,146</sup> ou les cellules photovoltaïques sensibilisées par des colorants,<sup>147,148</sup> en raison de leur robustesse, leur importante absorption molaire et leur facilité de synthèse et de substitution. Etant données ces caractéristiques, il semble que cette classe de colorant soit bien adaptée pour la production photo-induite de H<sub>2</sub>.

Un premier exemple d'un système utilisant ce type de colorant a été publié par Eisenberg et McCamant en 2011.<sup>149</sup> Dans ces travaux, une série de bodipy a été testée en association avec du platine colloïdal et TEOA dans un milieu acétonitrile/eau (1/1) (pH non mentionné). Un nombre de cycle catalytique (TON<sub>Cat</sub>) allant jusqu'à 100 a été obtenu avec un 2,6-bis-iodobodipy et de 50 pour un 2,6-bis-bromobodipy, tandis qu'aucune production de H<sub>2</sub> n'a été détectée avec un bodipy non substitué. Les auteurs expliquent ces résultats par la capacité des premiers à subir un CIS grâce à l'effet d'atome lourd fourni par les substituants halogénés, l'état triplet résultant a été mis en évidence par spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la femtoseconde. Le temps de vie plus long de l'état triplet par rapport à l'état singulet permet un transfert électronique entre le chromophore excité et un donneur/accepteur approprié. Dans le cas présent, il a été proposé par



les auteurs que l'état excité du colorant bodipy serait piégé de façon réductrice par le donneur sacrificiel TEOA, formant un radical anion, bien qu'aucune preuve d'un tel mécanisme n'ait été apportée. A noter que l'état triplet des bodipy, rapporté initialement dans les années 2000, est de plus en plus étudié dans la littérature pour différentes applications, notamment les transferts d'électrons photo-induits.<sup>150,151</sup>

Suite à ces travaux, quelques systèmes ont été publiés utilisant des photosensibilisateurs bodipy associés avec un catalyseur moléculaire de type cobaloxime, les deux entités étant liées ou non par l'intermédiaire d'une liaison de coordination. Dans un premier temps, nous détaillerons les systèmes à un composant où bodipy et cobaloxime sont liés, puis nous aborderons les systèmes non liés. Les performances de ces systèmes sont résumées respectivement tableaux 6 et 8.

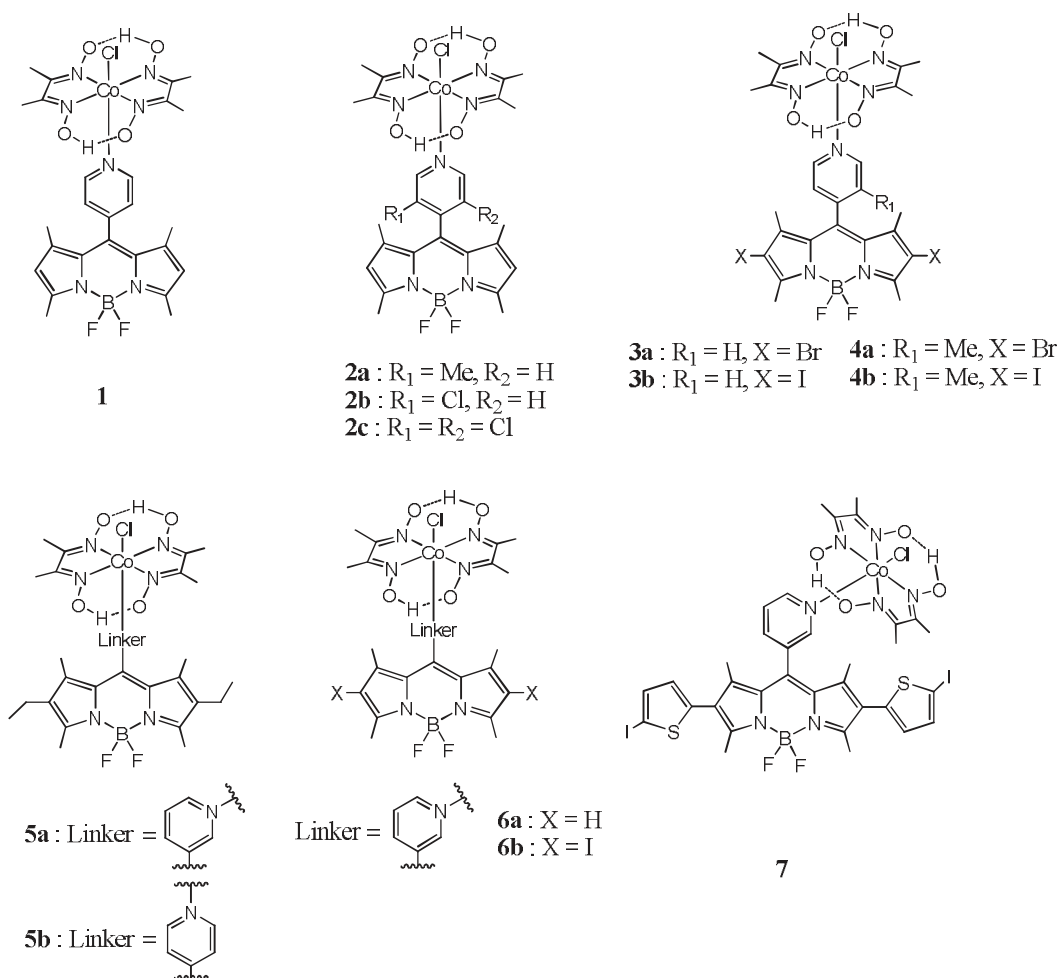
### V.3.a. Dyades cobaloximes–bodipy

Une première série de dyades bodipy-cobaloxime a été décrite par Weare and coll. en 2013,<sup>152</sup> comprenant un bodipy méso-substitué par une pyridine fonctionnalisée agissant comme ligand axial d'une cobaloxime. La pyridine est fonctionnalisée ou non en position 3,5 (par rapport à l'azote) avec des substituants méthyle ou chlore (**Schéma 9, 1, 2a-c**). Ce système s'est révélé être inactif pour la production de H<sub>2</sub> du fait de l'absence de l'état triplet à longue durée de vie.

En 2014, ce même groupe publie un système semblable, où l'unité bodipy de **1** est également fonctionnalisée par des atomes d'iode et de brome (**Schéma 9, 3a-b**), afin de permettre le croisement inter-système.<sup>153</sup> Des TON<sub>Cat</sub> de 10 ont été obtenus avec les deux composés après 17 h d'irradiation dans un mélange MeCN/H<sub>2</sub>O (6/4) en présence de TEOA comme donneur d'électron sacrificiel à pH = 7,7. Le nombre de cycles catalytiques a pu être augmenté à 19 (**Schéma 9, 4a**) et 31 (**Schéma 9, 4b**) en ajoutant un substituant méthyle à la pyridine, améliorant la stabilité de l'édifice. En effet, la dissociation des sous-unités cobaloxime et bodipy étant l'explication avancée pour l'arrêt de l'activité, la basicité accrue de la pyridine conduirait à une interaction bodipy-cobaloxime plus forte.

La même année, Pryce et coll ont décrit un système similaire, dans lequel la pyridine est liée à la position méso du bodipy par la position 3, (**Schéma 9, 5a**) ou par la position 4 (**Schéma 9, 5b**), changeant de ce fait l'angle formé entre le bodipy et le catalyseur.<sup>154</sup> La sous unité bodipy est fonctionnalisée en position 2,6 par des groupement éthyle, ce qui a pour effet de déplacer les processus rédox vers des potentiels plus cathodiques. Les expériences de photocatalyse dans un mélange THF/H<sub>2</sub>O (9/1) utilisant TEA se sont révélées infructueuses pour les dyades **5a** et **5b**. Cependant une production d'hydrogène électrocatalytique dans un tampon phosphate aqueux à pH = 2,0 a été obtenue avec des efficacités voisines de 2,2 x 10<sup>3</sup> TON (75% rendement faradique) et 1,8 x 10<sup>3</sup> TON (59%) respectivement. L'absence d'activité en conditions photocatalytiques est attribuée à la rapide dissociation de la dyade, étant donné qu'un mélange équimolaire de bodipy et de cobaloxime s'est également révélé inactif. Cette conclusion est en contradiction avec les travaux précédents, dans lesquels la substitution du bodipy avec des atomes lourds halogènes (*i.e.* iode ou brome) a été avancée pour être la condition requise pour la production photocatalytique de H<sub>2</sub>.





**Schéma 9** : Structures chimiques des dyades bodipy-cobaloxime utilisées pour la production de  $\text{H}_2$ .

L'équipe de Luo publia quelques mois plus tard des architectures similaires,<sup>155</sup> comparant les efficacités relatives des dyades bodipy-cobaloximes coudées avec les linéaires. Le bodipy étant cette fois fonctionnalisée par des atomes d'iode aux positions 2,6 (**Schéma 9, 1,3b, 6a-b**). Les deux dyades substituées par l'iode montrent des activités de génération de  $\text{H}_2$  similaires, avec des  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  de 82 et 85 pour **3b** et **6b** respectivement après 5h d'irradiation dans un mélange  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  (4/1) et TEOA à  $\text{pH} = 8,5$ , tandis que les non substituées sont inactives, comme reporté précédemment.<sup>152,153</sup> Nous pouvons constater que les  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  reportés pour **3b** sont huit fois plus élevés que ceux reportés par Weare plus tôt dans la même année. Les concentrations,  $\text{pH}$ , solvant et sources d'irradiation sont cependant différentes,<sup>153</sup> ce qui souligne encore une fois l'impact considérable des conditions physico-chimiques sur l'activité photocatalytique d'un système donné, et la difficulté qui en résulte de comparer les différents systèmes de façon appropriée.

**Tableau 6 :** Résumé des conditions et des performances photocatalytiques de production de H<sub>2</sub> des systèmes utilisant des dyades cobaloximes-bodipy.

Dyade	SD (conc)	Solvant	pH	Source d'irradiation	TON <sub>PS</sub>	TON <sub>Cat</sub>	V <sub>H<sub>2</sub></sub> / mL (heures)	Piégeage	Reference
<b>3a</b> (200 μM)	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (6/4)	7,7	LED 525 nm (150W)	18	9	0,22 (17 h)	Réd.	Weare 2014 <sup>153</sup>
<b>3b</b> (200 μM)					20	10	0,2 (17 h)		
<b>4a</b> (200 μM)					38	19	0,47 (17 h)		
<b>4b</b> (200 μM)					62	31	0,76 (17 h)		
<b>3b</b> (110 μM)	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (4/1)	8,5	Xe Lamp λ > 420nm	164	82	2,2 (5 h)	Réd.	Luo 2014 <sup>155</sup>
<b>6b</b> (110 μM)					170	85	2,3 (5 h)		
<b>7</b> (120 μM)	TEOA (5%)	MeCN/H <sub>2</sub> O (4/1)	8,5	Xe Lamp λ > 420nm	146	73	2,15 (10 h)	Réd.	Luo 2015 <sup>156</sup>

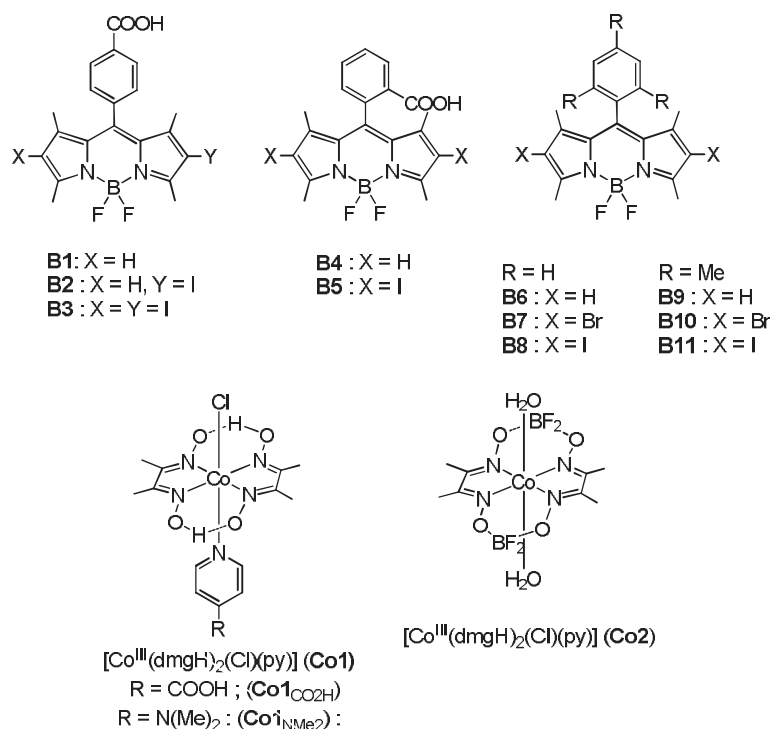
Dans l'optique d'améliorer la stabilité de ces architectures, Luo et al.<sup>156</sup> étendirent le système π du bodipy en ajoutant un groupement iodo-thienyl aux positions 2,6 (**Schéma 9, 7**) pour permettre la délocalisation du radical anion généré par le piégeage réducteur des bodipys par le DS. 73 TON<sub>Cat</sub> ont été obtenus avec ce système après 10 h d'irradiation dans MeCN/H<sub>2</sub>O (4/1) à pH = 8,5 avec TEOA. Ce système s'est révélé capable de produire H<sub>2</sub> de façon bimoléculaire, bien que de façon moins efficace (27 TON<sub>Cat</sub> contre 73 TON<sub>Cat</sub>), tandis que les autres systèmes se sont montrés inefficaces après relargage de la cobaloxime. De plus, la durée de la catalyse double en comparaison à celle de son homologue **6b**, ce qui soutient effectivement une stabilité accrue.

En conclusion, ces systèmes présentent plusieurs inconvénients, le premier étant la nature du lien entre les deux sous-unités, qui subit une rapide coupure sous les conditions photocatalytiques, mais également une coupure thermique. De plus l'instabilité des espèces réduites des bodipy, limite l'efficacité de la catalyse. En outre, ces systèmes ne fonctionnent que dans les milieux mixtes organique/aqueux, alors que des applications futures de tels systèmes dans des cellules photo-électrochimiques requièrent un milieu purement aqueux.

### V.3.b. Systèmes cobaloxime/bodipy à composants séparés

L'équipe de Luo a publié en 2015 une série de 5 colorants bodipy (**Schéma 10, B1-5**), portant un groupement d'ancrage carboxylate et qui ont été testés avec différents catalyseurs (**Schéma 10, Co1-Co2**) ainsi qu'avec du TiO<sub>2</sub> recouvert de platine pour la production d'H<sub>2</sub>.<sup>36</sup> Les propriétés électrochimiques et spectroscopiques de ces colorants bodipy sont résumées **Tableau 7**. Similairement aux dyades bodipy-cobaloxime, seuls les bodipys fonctionnalisés avec des atomes lourds d'halogène, ici l'iode, montrent une activité, de ce fait **B1** et **B4** sont inactif. Parmi ceux qui sont actifs, le bodipy substitué en ortho par le groupement carboxylate, **B5**, est le plus actif, avec 197 TON<sub>Cat</sub> après 5h d'irradiation dans MeCN/H<sub>2</sub>O (3/2) à pH = 8,5 avec TEOA, tandis que **B2** et

**B3** obtiennent respectivement 77 et 126  $\text{TON}_{\text{Cat}}$ . Les catalyseurs **Co1**, **Co1<sub>CO2H</sub>** et **Co1<sub>NMe2</sub>** obtiennent des activités similaires en association avec **B3**, **Co2** s'est cependant révélé moins actif, avec 75  $\text{TON}_{\text{Cat}}$ . Ce résultat, contre-intuitif étant donné la meilleure stabilité offerte par les ponts  $\text{BF}_2$ , est imputé à son potentiel de réduction moins cathodique. Contrairement aux systèmes homogènes, c'est le bodipy **B3** substitué en para par le carboxylate qui montre la plus grande activité en association avec  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ , avec 70  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  contre 9 et 36  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  obtenus respectivement avec **B2** et **B5**.



**Schéma 10** : Structure des photosensibilisateurs bodipy et des catalyseurs de production d' $\text{H}_2$ .

Eisenberg a publié en 2016 six colorants bodipy, **B6-B11**, en variant à la fois les substituants en 2,6 avec iode et brome, et les substituants méso, avec phényle et mésitylène.<sup>157</sup> Leurs propriétés optiques et électrochimiques sont résumées **Tableau 7**. Lorsqu'ils sont utilisés dans  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  avec TEOA et la cobaloxime **Co1**, les bodipys substitués par un phényle montrent une faible différence de production de  $\text{H}_2$ , avec *ca* 15  $\text{TON}$  après 5 heures d'irradiation. Cependant, 35  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et 55  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  ont été obtenus avec **B10** et **B11** après 25 heures d'irradiation. L'activité photocatalytique est maintenue plus longtemps avec les bodipys substitués par un mésitylène, les auteurs rationalisent cela par la basicité supérieure du groupement mésityl par rapport au phényle, qui mènerait à une meilleure stabilité. L'optimisation des concentrations relatives du catalyseur et du photosensibilisateur a mené à un accroissement substantiel des  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  jusqu'à 160. Ce système est le plus stable parmi les systèmes multi-composants utilisant un photosensibilisateur bodipy et un catalyseur cobaloxime reporté dans la littérature.

Tableau 7 : Résumé des propriétés électrochimiques et optiques des colorants bodipy

PS	Solvent	$E_{ox}/V$	$E_{red}/V$	$E_{ox}^{1* a}$	$E_{red}^{1* a}$	$E_{0-0}^b$	$\lambda_{max}^{Abs}$	$\lambda_{max}^{Em c}$	$\tau$	Ref.
B1	CH <sub>3</sub> CN	1,20	-1,18	-1,26	1,28	2,46	498	511	3,33 ns	<sup>157</sup>
B2	CH <sub>3</sub> CN	1,26	-1,04	-1,14	1,36	2,4	510	521	2,6 ns	<sup>157</sup>
B3	CH <sub>3</sub> CN	1,35	-0,91	-0,88	1,32	2,23	531	548	0,77 ns	<sup>157</sup>
B4	CH <sub>3</sub> CN	1,15	-1,25	-1,3	2,2	2,45	499	511	7,06 ns	<sup>157</sup>
B5	CH <sub>3</sub> CN	1,35	-0,92	-1	1,23	2,35	529	547	0,76 ns	<sup>157</sup>
B6	CH <sub>3</sub> CN	1,16	-1,16	-1,31	1,31	2,47	497	507	3,56 ns	<sup>36</sup>
B7	CH <sub>3</sub> CN	1,34	-0,88	-1	1,46	2,34	522	538	1,47 ns	<sup>36</sup>
	Tol							565	39 $\mu$ s	<sup>158</sup>
B8	CH <sub>3</sub> CN	1,29	-0,90	-1,02	1,41	2,31	528	546	0,12 ns	<sup>36</sup>
	CH <sub>3</sub> CN						529	563	57 $\mu$ s	<sup>37</sup>
B9	CH <sub>3</sub> CN	1,18	-1,17	-1,28	1,29	2,46	498	508	6 ns	<sup>36</sup>
B10	CH <sub>3</sub> CN	1,37	-0,88	-0,96	1,16	2,33	524	538	1,56 ns	<sup>36</sup>
B11	CH <sub>3</sub> CN	1,28	-0,91	-1,02	1,39	2,3	530	547	0,13 ns	<sup>36</sup>

<sup>a</sup>déterminé par équation  $E_{ox}^{1*} = E_{ox} - E_{0,0}$  et  $E_{red}^{1*} = E_{red} + E_{0,0}$ ; <sup>b</sup>calculé en utilisant  $\epsilon$  issu d'un état singulet

### V.3.c. Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons résumé les systèmes moléculaires basés sur un PS bodipy pour la production photocatalytique de H<sub>2</sub>. Nous pouvons noter que la facilité de lier bodipy et cobaloxime *via* le ligand axial pyridine a mené à l'émergence des dyades avant celle des systèmes à deux composants séparés. Cependant, dans tous les cas, la dissociation rapide de la dyade est avancée pour justifier l'arrêt de la production de H<sub>2</sub>, bien que l'efficacité des systèmes séparés démontrée depuis semble invalider cette hypothèse. Comme Eisenberg l'a décrit, l'ajout d'atomes d'halogènes lourds semble nécessaire à la production de H<sub>2</sub>, l'état excité singulet ne possédant pas une durée de vie suffisamment longue pour transférer son électron. Dans cette optique, l'utilisation de l'atome d'iode a mené dans tous les cas aux meilleures activités, puisqu'il permet un croisement inter système plus efficace. Une autre limitation réside dans l'utilisation d'un milieu mixte organique/aqueux, comme mentionné plus haut.

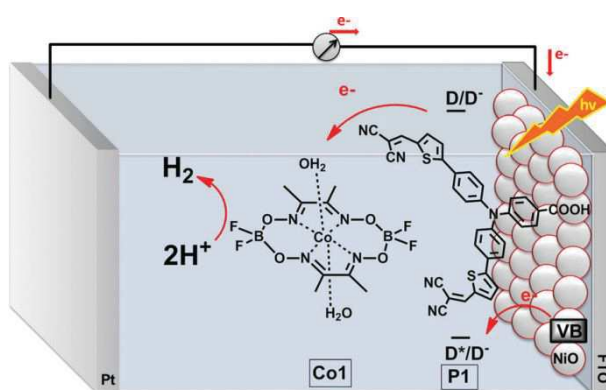
**Tableau 8** : Résumé des conditions et des performances photocatalytiques de production de H<sub>2</sub> des systèmes utilisant des catalyseurs de métaux de transition associés à des photosensibilisateurs bodipy ou pérylène mono-imide.

PS (conc)	Catalyseur (conc)	PS/Cat ratio	SD (conc)	Solvant	pH	Source d'irradiation	TON <sub>PS</sub>	TON <sub>Cat</sub>	V <sub>H<sub>2</sub></sub> / mL (heures)	Piégeage	Reference
<b>B7</b> (50 μM)	<b>Co1</b> (100 μM)	1/2	TEOA (5 %)	MeCN/H <sub>2</sub> O (1/1)	7,0	Xe/Hg Lamp λ > 420nm	30 <sup>d</sup>	15	0,19 (8 h)	Réducteur	Eisenberg 2016 <sup>157</sup>
<b>B8</b> (50 μM)							30 <sup>d</sup>	15	0,19 (8 h)		
<b>B10</b> (50 μM)							70 <sup>d</sup>	35	0,43 (25 h)		
<b>B11</b> (50 μM)							110 <sup>d</sup>	55	0,68 (25 h)		
<b>B11</b> (80 μM)		200 <sup>d</sup>					160	1,96 (25 h)			
<b>B2</b> (100 μM)	<b>Co1</b> (250 μM)	1/4	TEOA (5 %)	MeCN/H <sub>2</sub> O (3/2)	8,5	Xe/Hg Lamp λ > 420nm	51	77	2,34 (5 h)	Réducteur	Luo 2015 <sup>36</sup>
<b>B3</b> (100 μM)	<b>Co1</b> (250 μM)	1/4	TEOA (5 %)	MeCN/H <sub>2</sub> O (3/2)	8,5	Xe/Hg Lamp λ > 420nm	79	126	3,89 (5 h)	Réducteur	
<b>B5</b> (100 μM)	<b>Co1</b> (250 μM)	1/4	TEOA (5 %)	MeCN/H <sub>2</sub> O (3/2)	8,5	Xe/Hg Lamp λ > 420nm	79	197	6 (5 h)	Réducteur	
<b>B3</b> (100 μM)	<b>Co1</b> <sub>CO<sub>2</sub>H</sub> (250 μM)	1/4	TEOA (5 %)	MeCN/H <sub>2</sub> O (3/2)	8,5	Xe/Hg Lamp λ > 420nm	79	128	3,91 (5 h)	Réducteur	
<b>B3</b> (100 μM)	<b>Co1</b> <sub>NMe<sub>2</sub></sub> (250 μM)	1/4	TEOA (5 %)	MeCN/H <sub>2</sub> O (3/2)	8,5	Xe/Hg Lamp λ > 420nm	79	131	4 (5 h)	Réducteur	
<b>B3</b> (100 μM)	<b>Co2</b> (250 μM)	1/4	TEOA (5 %)	MeCN/H <sub>2</sub> O (3/2)	8,5	Xe/Hg Lamp λ > 420nm	79	75	2,3 (5 h)	Réducteur	
<b>PMI</b> (9,57 mM dans hydrogel)	<b>Ni1</b> (19,5 μM)	490/1	NaHA (0,85M)	H <sub>2</sub> O	4,0	Schott Ace 1 light 400 < λ < 700 250 mW/cm <sup>2</sup>	4,2	340 (given) 300 (calc)	0,75 (18h) (N <sub>2</sub> )	Réducteur	Wasielowski & Stupp 2014 <sup>58</sup>
							5,8	400	0,88 (18h) (Ar purged)		Stupp2015 <sup>139</sup>

## VI Photocathodes basées sur des colorants organiques pour la production photocatalytique de H<sub>2</sub>

Les systèmes moléculaires homogènes basés sur des éléments abondants ont soulevé un grand intérêt durant la dernière décennie,<sup>6,72,159-163</sup> cependant malgré leur efficacité toujours croissante, ils reposent toujours sur l'utilisation d'un donneur d'électron sacrificiel, la plupart du temps la triéthanolamine en solvant mixte organique/aqueux et l'ascorbate de sodium en milieu aqueux. Ce dernier est d'ailleurs connu pour former des espèces radicalaires qui vont finalement inhiber la catalyse en interceptant les électrons en provenance du photosensibilisateur.<sup>76,77</sup> L'intégration de ces composants moléculaires dans des systèmes hybrides par greffage sur une électrode semiconductrice de type p, formant une photocathode, doit être considérée comme une étape nécessaire afin de se diriger vers un dispositif. L'oxyde de nickel (NiO) s'est révélé être un substrat de choix pour ces systèmes, grâce à son band gap approprié (3,55 eV) et le niveau de sa bande de valence (0,24 V ECS) permettant l'injection efficace d'un trou par les photosensibilisateurs (colorant organique ou complexe de métaux de transition) excités, ce qui augmente également leur stabilité. Les exemples de photocathodes efficaces demeurent rares, et nous allons ici restreindre nos investigations aux photocathodes basées sur des colorants organiques en association avec des catalyseurs moléculaires.

Le premier exemple de photocathode sans métal rare active en réduction des protons a été publiée par l'équipe de Sun en 2012.<sup>164</sup> Elle comprend le colorant push-pull **P1**, précédemment publié,<sup>165</sup> greffé sur du NiO nanostructuré par une fonction carboxylate. Le catalyseur, la cobaloxime [Co(dmgbF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**Co2**), a été simplement déposé par drop-casting à partir d'une solution du composé dans l'acétonitrile (**Figure 4**).



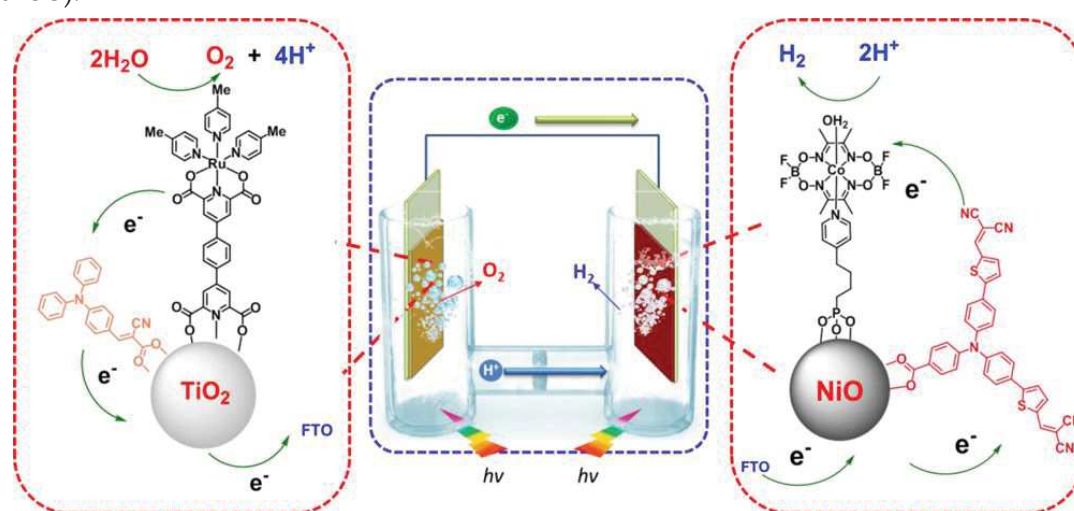
**Figure 4 :** Première photocathode à composants séparés sans métal noble décrite par l'équipe de Sun.<sup>164</sup>

Cette photocathode a ensuite été testée en tampon aqueux phosphate à pH = 7,0, en utilisant une cellule classique à trois électrodes, avec une contre-électrode de platine et une référence Ag/AgCl (KCl 3,0 M). L'irradiation de la cellule avec une DEL ( $\lambda < 400$  nm) tout en appliquant un biais de -0,14 V *vs* Ag/AgCl permet l'obtention d'un photocourant de 17  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . H<sub>2</sub> a également été



défecté de façon qualitative en utilisant une électrode de Clark. Une diminution très rapide du photocourant a également été observée durant l'application de cycle d'irradiation on/off, qui peut être restauré par l'ajout de catalyseur à la surface de l'électrode. La diminution du photocourant a donc été attribuée au relargage du catalyseur en solution ou à sa dégradation.

En 2015, Sun and coll.<sup>166</sup> ont amélioré cette photocathode en greffant également de façon covalente le catalyseur *via* un groupement phosphonate porté par la pyridine axiale du catalyseur. Cette photocathode a été associée à une photoanode d'oxydation de l'eau réalisée en co greffant un colorant organique L0 et un catalyseur d'oxydation de l'eau (WOC), le [Ru(pdc)(pic)<sub>3</sub>] (pdc= pyridine dicarboxylate, pic = 4 picolinate) sur une électrode de TiO<sub>2</sub>, obtenant de ce fait la première cellule photoélectrochimique tandem (PEC) sans platine dédiée à la dissociation de l'eau (Figure 5).<sup>166</sup>

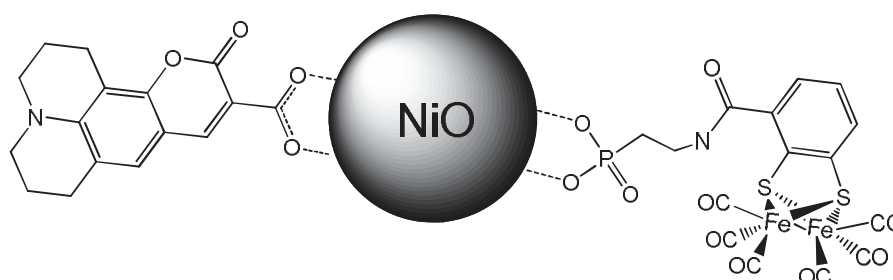


**Figure 5 :** Cellule photo électrochimique sensibilisée par des colorants organiques (DS-PEC) pour la photo-dissociation de l'eau décrite par Sun et coll.<sup>166</sup>

La photoanode et la photocathode ont été testées séparément dans une cellule à trois électrodes en tampon aqueux phosphate 50 mM à pH = 7,0, et irradiées par une DEL ( $\lambda < 400$  nm). Des photocourants de 35  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  en moyenne pour la photocathode en appliquant un biais de -0,2 V *vs* Ag/AgCl et de 300  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour la photoanode avec un biais de 0 V *vs* Ag/AgCl ont été obtenus. De plus, seule une faible diminution des photocourants a été observée après respectivement 90 et 60 minutes d'irradiation, attestant de la stabilité des groupements d'ancrage choisis pour les catalyseurs, *i.e.* un groupement phosphonate et un groupement pyridine dicarboxylate. Dans ces conditions, la photoanode et la photocathode se sont révélées capables de générer O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> avec des rendements faradiques respectifs de 73 % et 68 %. Finalement, la cellule complète a été testée dans une cellule à deux électrodes en tampon phosphate 50 mM à pH = 7,0, et jusqu'à 70  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ont été obtenus sans appliquer de biais, menant à une efficacité de 55 % pour la production de H<sub>2</sub> après 100 minutes d'irradiation. Les valeurs d'IPCE calculées en utilisant les valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$  des colorants P1 et L0 sont de 25 % pour la photoanode et seulement 3,9 % pour la photocathode. Ces valeurs, ainsi que les différences d'intensité des photocourants soulignent bien que la limitation de telles cellules réside dans la partie photocathodique, principalement à cause

de la mauvaise mobilité des trous dans le NiO, qui mène à une recombinaison rapide des charges et de faibles valeurs de photocourants.

En 2016, Hammarström and coll.<sup>167</sup> ont publié le co-greffage d'un complexe de fer modèle du site actif de l'hydrogénase FeFe [ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{bdt})$ ], ainsi que du colorant coumarine C343 (**Figure 6**). Par le biais de mesures de spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle femtoseconde, ils ont mis en évidence une injection très rapide de trou (sub picoseconde) de l'état excité du colorant vers la surface du NiO, suivi de la réduction rapide et efficace du catalyseur ( $\tau_{50\%} = 6 \text{ ps}$  et 70 %). L'état réduit du catalyseur s'est avéré avoir une durée de vie suffisamment longue (jusqu'à la milliseconde) pour réaliser la réduction des protons en tampon acétate à pH = 4,5 sous irradiation visible pendant 1100 s en appliquant un biais de -0,3 V Ag/AgCl.

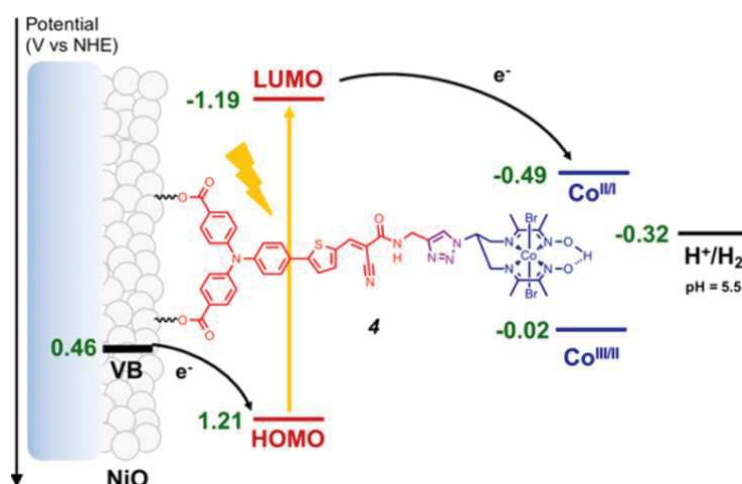


**Figure 6** : Photocathode à composants moléculaires non liés décrite par Hammarström and coll.<sup>167</sup>

Le rendement faradique s'élève à 50 %, bien que le photocourant obtenu soit faible et diminue de 12 à 6  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ce faible photocourant a été imputé à la faible absorption du colorant organique ainsi qu'à la recombinaison rapide des charges à la surface du NiO tandis que la diminution de ce dernier est attribuée à la dégradation du catalyseur par relargage des ligands CO, comme montré par CPG et FTIR.

La même année, le groupe d'Artero a adopté une différente approche dans laquelle une dyade, composée d'un colorant push-pull lié de façon covalente à un catalyseur cobaloxime *via* une cycloaddition de Huisgen a été synthétisée, puis greffée sur une électrode de NiO (**Figure 7**).<sup>168</sup> La nature de cette liaison, qui ne fait pas appel à l'utilisation d'un ligand axial de la cobaloxime est particulièrement pertinente, du fait que ce type de lien est connu pour être labile en conditions photocatalytiques. De plus, le lien non-conjugué mène au découplage électronique des deux sous-unités, comme le montre la voltammétrie cyclique et le spectre UV-Vis de la dyade, tout deux proches de ceux des composants séparés.

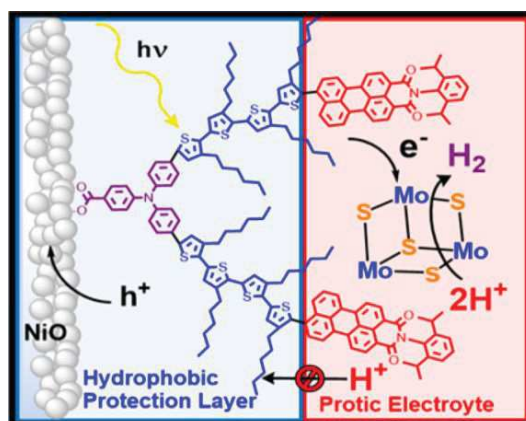




**Figure 7 :** Photocathode à composants liés (dyade) publiée par l'équipe d'Artero.<sup>168</sup>

L'étude de la dyade par spectroscopie résolue en temps en présence de TEOA montre la présence de  $\text{Co}^{\text{I}}$ , attestant du transfert électronique entre le colorant et la cobaloxime. Le greffage de la dyade sur NiO mène à une photocathode, qui a été testée pour la production de  $\text{H}_2$  en tampon aqueux MES 0,1 M en présence de NaCl à pH = 5,5. Elle montre des photocourants allant jusqu'à  $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  qui diminue à  $6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et un rendement faradique de 10 % pour la production de  $\text{H}_2$  avec un bias de 0,14 V /ERH après 3h d'irradiation par une lampe Xénon ( $400 < \lambda < 800 \text{ nm}$ ). Des expériences avec le NiO seul montrent le passage de charges sans production de  $\text{H}_2$ , les électrons passant servant à la réduction du NiO en nickel métallique, comme montré par analyse XPS, et cette réduction compétitive pourrait expliquer ce faible rendement faradique.

Afin de résoudre le problème posé par le manque de stabilité montré par ces photocathodes en milieu aqueux, Wu et al ont conçu une photocathode pour laquelle la surface du NiO est protégée par une couche hydrophobe.<sup>169</sup> Cette couche protectrice est fournie par un colorant organique précédemment décrit pour être très efficace dans les cellules photovoltaïques à colorant.<sup>170</sup> Ce colorant possède une architecture push-pull comprenant une partie riche en électron et une partie déficiente en électron, séparées par un espaceur  $\pi$ . La partie donneuse est constituée du groupement trisarylamine portant la fonction d'ancrage carboxylate, et les espaceurs  $\pi$  consistent en quatre unités thiophènes fonctionnalisés par des chaînes hexyles, formant la couche hydrophobe et permettant une séparation spatiale des charges. Ce design permet à la surface du NiO et la partie donneur du colorant d'être localisés dans la couche hydrophobe, tandis que les parties acceptrices, deux molécules de pérylène mono-imide, peuvent interagir avec le solvant protique contenant le catalyseur (**Figure 8**).



**Figure 8 :** Photocathode publiée par l'équipe de Wu.<sup>169</sup>

Cette électrode sensibilisée par un colorant présente une excellente stabilité en milieu aqueux acide, comme le montre l'absence de changement de son spectre UV-Vis après 3h d'immersion dans un tampon HCl 1,0 M à pH = 0. De plus, elle présente également les plus hauts photocourants reportés jusqu'à maintenant, avec  $254 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  en association avec le cubane sulfure de molybdène  $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$  (5 mM en solution), un catalyseur de réduction des protons très stable, sous irradiation  $\lambda > 420 \text{ nm}$  et l'application d'un biais de  $-0,2 \text{ V ENH}$ . Ce courant se montre en outre stable durant plus de 16 heures d'irradiation à  $0,0 \text{ V ENH}$ , excédant de loin les stabilités habituelles montrées par les photocathodes. Lorsque testée pour la production de  $\text{H}_2$  en tampon HCl 1,0 M à pH = 0, un rendement faradique moyen de 49 % a été obtenu après 2,7 h d'irradiation à un biais de  $-0,17 \text{ V ENH}$  et en présence de 5 mM de catalyseur. Cette stabilité en milieu hautement acide, et les photocourants élevés obtenus permettent de conclure que la protection de la surface du NiO par une couche hydrophobe, ainsi que la séparation spatiale des charges sont des stratégies pertinentes pour améliorer l'efficacité des photocathodes pour qu'elles puissent s'accorder avec celles montrées par les photoanodes.

**Tableau 9 :** Résumé des performances des photocathodes reportées en termes de photocourant et de rendement faradique et conditions correspondantes

Photocathode (Fig n°)	Milieu (pH)	Source d'irradiation	Bias	Temps / min	Photocourant / $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Rdt faradique /%	Contre électrode
Sun et al <sup>164</sup> (Fig 4)	$\text{H}_2\text{O}$ Phosphate buffer 50 mM (7,0)	LED $\lambda > 400 \text{ nm}$	$-0,4 \text{ V}$ Ag/AgCl	30	17	n.c.	Pt
Sun et al <sup>166</sup> (Fig 5)	$\text{H}_2\text{O}$ Phosphate buffer 50 mM (7,0)	LED $\lambda > 400 \text{ nm}$	$-0,2 \text{ V}$ Ag/AgCl	90	35	68	Pt
			$0,0 \text{ V}$	100	70	55	L0+Ru1@TiO2
Hammarström et al <sup>167</sup> (Fig 6)	$\text{H}_2\text{O}$ Acetate buffer (4,5)	LED $\lambda > 400 \text{ nm}$	$-0,3 \text{ V}$ Ag/AgCl	18	10	50	Pt
Artero et al <sup>168</sup> (Fig 7)	$\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M MES buffer 0,1 M NaCl (5,5)	Xe lamp 400-700 nm	$0,14 \text{ V}$ RHE	120	15	8	Pt
Wu et al <sup>169</sup> (Fig 8)	$\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M HCl (0)	Xe lamp 400-700 nm	$-0,3 \text{ V}$ NHE	162	600	50	Pt
			$-0,14 \text{ V}$ NHE		300		

## Conclusion

En résumé, les systèmes moléculaires en solution homogène associant des colorants organiques et des catalyseurs sans métal noble ont soulevé beaucoup d'intérêt ces dernières années.

Beaucoup d'études portent sur les colorants xanthènes, notamment **Fl**, leurs propriétés connues permettent en effet des études mécanistiques approfondies des systèmes, et leur disponibilité permet également de poursuivre le développement de nouveaux catalyseurs de réduction des protons. Cependant ils demeurent peu stables à l'état réduit, surtout les dérivés halogénés, leurs potentiels de réduction demeurent limités à  $-1,1$  V *vs* ECS, par rapport à la Fl ( $-1,22$  V), limitant l'efficacité du transfert électronique vers le catalyseur (lorsqu'il est possible), et les études sont encore majoritairement menées en milieu mixte hydro-organique à pH élevé.

Le constat est légèrement différent en ce qui concerne les colorants organiques non commerciaux, ceux ci nécessitent un investissement en synthèse supplémentaire, ce qui explique le nombre limité de catalyseurs utilisés en association avec ces systèmes; la cobaloxime **Co1** et le **Ni1**. Par ailleurs, la formation d'un état triplet semble être requise pour que la catalyse opère, exception faite du système utilisant un pérylène à cause de conditions particulières (formation d'un hydrogel). Cela nécessite la fonctionnalisation des colorants par des halogènes, qui a pour conséquence de rendre les potentiels de réductions plus positifs. En cela ils sont semblables aux xanthènes halogénés **RB** et **EY**, car de la même façon, la dégradation du colorant est issue de la rupture de ces liaisons C-X. Ils possèdent des faiblesses similaires; un état réduit peu stable, possédant un potentiel limité à environ  $-1,0$  V /ECS, et les systèmes sont étudiés en milieu mixte hydro-organique à pH élevé.

Dans le cas des photocathodes utilisant des colorants organiques, certains aspects des systèmes homogènes ne rentrent plus en ligne de compte, les composants étant liés, les transferts électroniques sont plus rapides. Le PS passe moins de temps aux états excités et réduits, ce qui limite sa dégradation. Par ailleurs, la solubilité en milieu aqueux, pré-requis des systèmes homogènes, n'est plus nécessaire, puisque l'on passe à un système hétérogène.

Leur principales limites résident dans la stabilité globale du système en milieu aqueux, ce qui comprend la stabilité intrinsèque des composants (PS et Cat), mais aussi celle de la fonction de greffage à la surface du NiO, et celle du lien entre PS et Cat dans le cas d'une dyade. Il faut également prendre en compte les limites du NiO, avec sa faible mobilité de charge, qui peut entraîner des transferts électroniques retour rapides.

Il reste donc encore un long chemin à parcourir avant l'obtention d'un système photocatalytique capable de générer H<sub>2</sub> à partir d'eau et qui soit applicable, les systèmes moléculaires ne sont qu'une possibilité parmi beaucoup d'autres explorées actuellement.

## Bibliographie

- (1) Armaroli, N.; Balzani, V. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (1), 32–57.
- (2) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, 103 (43), 15729–15735.
- (3) Schiermeier, Q. *Nature* **2012**, 482 (7383), 13–14.
- (4) Brennaman, M. K.; Dillon, R. J.; Alibabaei, L.; Gish, M. K.; Dares, C. J.; Ashford, D. L.; House, R. L.; Meyer, G. J.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (40), 13085–13102.
- (5) Fujishima, A.; HONDA, K. *Nature* **1972**, 238 (5358), 37–38.
- (6) Stoll, T.; Castillo, C. E.; Kayanuma, M.; Sandroni, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Collomb, M. N. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 304–305, 20–37.
- (7) Kern, D. M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (4), 1011–1015.
- (8) Prieto, F.; Coles, B. A.; Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (38), 7442–7447.
- (9) Kirch, M.; Lehn, J.; Sauvage, J.-P. *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62 (4), 1345–1384.
- (10) Arachchige, S. M.; Brown, J. R.; Chang, E.; Jain, A.; Zigler, D. F.; Rangan, K.; Brewer, K. J. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (5), 1989–2000.
- (11) Cline, E. D.; Adamson, S. E.; Bernhard, S. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (22), 10378–10388.
- (12) Chow, Y. L.; Danen, W. C.; Nelsen, S. F.; Rosenblatt, D. H. *Chem. Rev.* **1978**, 78 (3), 243–274.
- (13) Pullela, P. K.; Chiku, T.; Carvan, M. J.; Sem, D. S. *Anal. Biochem.* **2006**, 352 (2), 265–273.
- (14) Krüzel, A.; Latajka, R.; Bujacz, G. D.; Bal, W. *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (6), 1994–2003.
- (15) Adamson, A. W.; Demas, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (7), 1800–1801.
- (16) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84 (C), 85–277.
- (17) McCusker, J. K. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36 (12), 876–887.
- (18) Creutz, C.; Sutin, N. *Inorg. Chem.* **1976**, 15 (2), 496–499.
- (19) Goldsmith, J. I.; Hudson, W. R.; Lowry, M. S.; Anderson, T. H.; Bernhard, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (20), 7502–7510.
- (20) Mau, A. W. □.; Johansen, O.; Sasse, W. H. F. *Photochem. Photobiol.* **1985**, 41 (5), 503–509.
- (21) Lazarides, T.; McCormick, T.; Du, P.; Luo, G.; Lindley, B.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (26), 9192–9194.
- (22) Han, Z.; McNamara, W. R.; Eum, M. S.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (7), 1667–1670.
- (23) Klönis, N.; Sawyer, W. H. *J. Fluoresc.* **1996**, 6 (3), 147–157.
- (24) Zheng, H.-Q.; Rao, H.; Hu, X.-Z.; Li, X.-H.; Fan, Y.-T.; Hou, H.-W. *Sol. Energy* **2014**, 105, 648–655.
- (25) Zhang, X.-F. F.; Zhang, I.; Liu, L. *Photochem. Photobiol.* **2010**, 86 (3), 492–498.
- (26) Duchowicz, R.; Ferrer, M. L.; Acuña, A. U. *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68 (4), 494–501.
- (27) Kamat, P.; Fox, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 61 (3), 2297–2302.
- (28) Zhang, P.; Wang, M.; Dong, J.; Li, X.; Wang, F.; Wu, L.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (37), 15868–15874.
- (29) Hashimoto, K.; Kawai, T.; Sakata, T. *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8 (11), 693–700.
- (30) Shen, T.; Zhao, Z.-G.; Yu, Q.; Xu, H.-J. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1989**, 47, 203–212.
- (31) McCormick, T. M.; Calitree, B. D.; Orchard, A.; Kraut, N. D.; Bright, F. V.; Detty, M. R.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (44), 15480–15483.
- (32) Grotzinger, C.; Burget, D.; Jacques, P.; Fouassier, J. P. *Polymer (Guildf)*. **2003**, 44 (13), 3671–3677.
- (33) Dong, J.; Wang, M.; Li, X.; Chen, L.; He, Y.; Sun, L. *ChemSusChem* **2012**, 5 (11), 2133–2138.
- (34) Sharma, V. K.; Sahare, P. D.; Rastogi, R. C.; Ghoshal, S. K.; Mohan, D. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2003**, 59 (8), 1799–1804.
- (35) Chambers, R. W.; Kajiwarra, T.; Kearns, D. R. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78 (4), 380–387.
- (36) Luo, G.-G.; Lu, H.; Zhang, X.-L.; Dai, J.-C.; Wu, J.-H.; Wu, J.-J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (15), 9716–9729.
- (37) Wu, W.; Guo, H.; Wu, W.; Ji, S.; Zhao, J. *J. Org. Chem.* **2011**, 76 (17), 7056–7064.
- (38) Wasielewski, M. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42 (12), 1910–1921.
- (39) Bullock, J. E.; Vagnini, M. T.; Ramanan, C.; Co, D. T.; Wilson, T. M.; Dicke, J. W.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114 (5), 1794–1802.
- (40) Lehn, J.; Sauvage, J.; Kirch, M. In *Nouv. J. Chim.*; 1977; p 449.
- (41) Oishi, S. *J. Mol. Catal.* **1987**, 39 (2), 225–232.
- (42) Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (3), 728–731.

- (43) Kotani, H.; Hanazaki, R.; Ohkubo, K.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (9), 2777–2785.
- (44) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (2), 782–792.
- (45) Ozawa, H.; Yokoyama, Y.; Haga, M.; Sakai, K. *Dalt. Trans.* **2007**, No. 12, 1197–1206.
- (46) Yamauchi, K.; Masaoka, S.; Sakai, K. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (46), 12447–12449.
- (47) Ogawa, M.; Ajayakumar, G.; Masaoka, S.; Kraatz, H. B.; Sakai, K. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (4), 1148–1162.
- (48) Karunadasa, H. I.; Chang, C. J.; Long, J. R. *Nature* **2010**, *464* (7293), 1329–1333.
- (49) Karunadasa, H. I.; Montalvo, E.; Sun, Y.; Majda, M.; Long, J. R.; Chang, C. J. *Science (80-. )*. **2012**, *335* (6069), 698–702.
- (50) Orain, C.; Quentel, F.; Gloaguen, F. *ChemSusChem* **2014**, *7* (2), 638–643.
- (51) Chen, L.; Wang, M.; Gloaguen, F.; Zheng, D.; Zhang, P.; Sun, L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (4), 1798–1806.
- (52) Quentel, F.; Passard, G.; Gloaguen, F. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (7), 7757–7761.
- (53) Li, X.; Wang, M.; Zheng, D.; Han, K.; Dong, J.; Sun, L. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (8), 8220.
- (54) Cao, W.-N.; Wang, F.; Wang, H.-Y.; Chen, B.; Feng, K.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (65), 8081.
- (55) Connor, G. P.; Mayer, K. J.; Tribble, C. S.; McNamara, W. R. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (11), 5408–5410.
- (56) Bianchini, C.; Fornasiero, P. *ChemCatChem* **2012**, *4* (1), 45–46.
- (57) McLaughlin, M. P.; McCormick, T. M.; Eisenberg, R.; Holland, P. L.; Patrick, L.; Holland, P. L. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (28), 7989.
- (58) Weingarten, A. S.; Kazantsev, R. V.; Palmer, L. C.; McClendon, M.; Koltonow, A. R.; Samuel, A. P. S.; Kiebal, D. J.; Wasielewski, M. R.; Stupp, S. I. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (11), 964–970.
- (59) Gross, M. A.; Reynal, A.; Durrant, J. R.; Reisner, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (1), 356–366.
- (60) Fihri, A.; Artero, V.; Razavet, M.; Baffert, C.; Leibl, W.; Fontecave, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (3), 564–567.
- (61) Du, P.; Knowles, K.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (38), 12576–12577.
- (62) Dempsey, J. L.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (47), 16774–16776.
- (63) Dempsey, J. L.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (3), 1060–1065.
- (64) Lakadamyali, F.; Kato, M.; Muresan, N. M.; Reisner, E. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (37), 9381–9384.
- (65) Natali, M.; Argazzi, R.; Chiorboli, C.; Iengo, E.; Scandola, F. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (28), 9261–9271.
- (66) Willkomm, J.; Muresan, N. M.; Reisner, E. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (5), 2727–2736.
- (67) Kaeffer, N.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (5), 1286–1295.
- (68) McCrory, C. C. L.; Uyeda, C.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (6), 3164–3170.
- (69) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Hargrove, A. A.; Pécaut, J.; Sliwa, M.; Fortage, J.; Collomb, M. N. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2015**, *152*, 82–94.
- (70) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (40), 17544–17552.
- (71) Moonshiram, D.; Gimbert-Suriñach, C.; Guda, A.; Picon, A.; Lehmann, C. S.; Zhang, X.; Doumy, G.; March, A. M.; Benet-Buchholz, J.; Soldatov, A.; Llobet, A.; Southworth, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (33), 10586–10596.
- (72) Queyriaux, N.; Jane, R. T.; Massin, J.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305* (li), 3–19.
- (73) Lo, W. K. C.; Castillo, C. E.; Gueret, R.; Fortage, J.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Thomas, F.; McAdam, C. J.; Jameson, G. B.; McMorrán, D. A.; Crowley, J. D.; Collomb, M.-N.; Blackman, A. G. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (9), 4564–4581.
- (74) Lucarini, F.; Pastore, M.; Vasylevskiy, S.; Varisco, M.; Solari, E.; Crochet, A.; Fromm, K. M.; Zobi, F.; Ruggi, A. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (28), 6768–6771.
- (75) Natali, M.; Badetti, E.; Deponti, E.; Gamberoni, M.; Scaramuzza, F. A.; Sartorel, A.; Zonta, C. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (37).
- (76) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Kopelent, R.; Probst, B.; Buchwalder, C.; Brandstätter, M.; Hamm, P.; Alberto, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (1), 59–64.
- (77) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (2), 334–337.
- (78) Bachmann, C.; Guttentag, M.; Spingler, B.; Alberto, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (10), 6055–6061.
- (79) Natali, M.; Luisa, A.; Iengo, E.; Scandola, F. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, *50* (15), 1842–1844.



- (80) Kawano, K.; Yamauchi, K.; Sakai, K. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (69), 9872.
- (81) Joliat, E.; Schnidrig, S.; Probst, B.; Bachmann, C.; Spingler, B.; Baldrige, K. K.; von Rohr, F.; Schilling, A.; Alberto, R. *Dalt. Trans.* **2016**, 45 (4), 1737–1745.
- (82) Khnayzer, R. S.; Thoi, V. S.; Nippe, M.; King, A. E.; Jurss, J. W.; El Roz, K. A.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Castellano, F. N. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (4), 1477–1488.
- (83) Tong, L.; Zong, R.; Thummel, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (13), 4881–4884.
- (84) Tong, L.; Kopecky, A.; Zong, R.; Gagnon, K. J.; Ahlquist, M. S. G.; Thummel, R. P. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (16), 7873–7884.
- (85) Singh, W. M.; Baine, T.; Kudo, S.; Tian, S.; Ma, X. A. N.; Zhou, H.; Deyonker, N. J.; Pham, T. C.; Bollinger, J. C.; Baker, D. L.; Yan, B.; Webster, C. E.; Zhao, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (24), 5941–5944.
- (86) Vennampalli, M.; Liang, G.; Katta, L.; Webster, C. E.; Zhao, X. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (19), 10094–10100.
- (87) Natali, M.; Deponti, E. *Dalt. Trans.* **2016**, 45 (10), 9136–9147.
- (88) Bachmann, C.; Probst, B.; Guttentag, M.; Alberto, R. *Chem Commun* **2014**, 50 (51), 6737–6739.
- (89) King, A. E.; Surendranath, Y.; Piro, N. A.; Bigi, J. P.; Long, J. R.; Chang, C. J. *Chem. Sci.* **2013**, 4 (4), 1578–1587.
- (90) Singh, W. M.; Mirmohades, M.; Jane, R. T.; White, T. a; Hammarström, L.; Thapper, A.; Lomoth, R.; Ott, S. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (77), 8638.
- (91) Deponti, E.; Luisa, A.; Natali, M.; Iengo, E.; Scandola, F. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (43), 16345–16353.
- (92) Jurss, J. W.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; El Roz, K. A.; Nichols, E. M.; Head-Gordon, M.; Long, J. R.; Castellano, F. N.; Chang, C. J. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (8), 4954–4972.
- (93) Xie, J.; Zhou, Q.; Li, C.; Wang, W.; Hou, Y.; Zhang, B.; Wang, X. *Chem. Commun. (Camb).* **2014**, 50 (49), 6520–6522.
- (94) Di Giovanni, C.; Gimbert-Suriñach, C.; Nippe, M.; Benet-Buchholz, J.; Long, J. R.; Sala, X.; Llobet, A. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (1), 361–369.
- (95) McCormick, T. M.; Han, Z.; Weinberg, D. J.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (21), 10660–10666.
- (96) Hartley, C. L.; Dirisio, R. J.; Screen, M. E.; Mayer, K. J.; McNamara, W. R. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (17), 8865–8870.
- (97) Han, Z.; Shen, L.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (39), 14659–14669.
- (98) Das, A.; Han, Z.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L.; Eisenberg, R. *ACS Catal.* **2015**, 5 (3), 1397–1406.
- (99) Cui, H.; Wang, J.; Hu, M.; Ma, C.; Wen, H.; Song, X.; Chen, C. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (24), 8684–8691.
- (100) Song, X.; Wen, H.; Ma, C.; Chen, H.; Chen, C. *New J. Chem.* **2015**, 39 (3), 1734–1741.
- (101) Rao, H.; Yu, W.-Q.; Zheng, H.-Q.; Bonin, J.; Fan, Y.-T.; Hou, H.-W. *J. Power Sources* **2016**, 324, 253–260.
- (102) Kankanamalage, P. H. A.; Mazumder, S.; Tiwari, V.; Kpogo, K. K.; Schlegel, H. B.; Verani, N. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (91), 13357–13360.
- (103) Rao, H.; Wang, Z.-Y.; Zheng, H.-Q.; Wang, X.-B.; Pan, C.-M.; Fan, Y.; Hou, H. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5.
- (104) Gong, L.; Wang, J.; Li, H.; Wang, L.; Zhao, J.; Zhu, Z. *Catcom* **2011**, 12 (12), 1099–1103.
- (105) Fihri, A.; Artero, V.; Pereira, A.; Fontecave, M. *Dalt. Trans.* **2008**, No. 41, 5567–5569.
- (106) Wang, X.-H.; Goeb, S.; Ji, Z.-Q.; Pogulaichenko, N. A.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem. (Washington, DC, United States)* **2011**, 50 (3), 705–707.
- (107) Zhang, P.; Jacques, P. A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Wang, M.; Sun, L.; Fontecave, M.; Artero, V. *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (4), 2115–2120.
- (108) Millich, F.; Oster, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81 (3389), 4–8.
- (109) Kubota, Y.; Miura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 2763.
- (110) Islam, S. D. M.; Yoshikawa, Y.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2000**, 134 (3), 155–161.
- (111) Adamus, J.; Gebicki, J.; Ciebiada, I.; Korczak, E.; Denys, A. *J. Med. Chem.* **1998**, 41 (16), 2932–2933.
- (112) Baka, A.; Brynildson, M. E.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **1986**, 25 (23), 4108–4114.
- (113) Jacques, P.-A.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, 106 (49), 20627–20632.
- (114) Pantani, O.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A.; Millet, P. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9 (1), 54–58.
- (115) Pantani, O.; Naskar, S.; Guillot, R.; Millet, P.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Aukauloo, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47 (51), 9948–9950.
- (116) Shimidzu, T.; Iyoda, T.; Koide, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (1), 35–41.

- (117) Sakai, T.; Mersch, D.; Reisner, E. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (47), 12313–12316.
- (118) Lomoth, R.; Ott, S. *Dalton Trans.* **2009**, No. 45, 9952–9959.
- (119) Capon, J. F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F. Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (9–10), 1476–1494.
- (120) Wang, M.; Sun, L. *ChemSusChem* **2010**, *3* (5), 551–554.
- (121) Reisner, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, No. 7, 1005–1016.
- (122) Wang, M.; Chen, L.; Li, X.; Sun, L. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (48), 12793.
- (123) Wang, F.; Wang, W. G.; Wang, H. Y.; Si, G.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. *ACS Catal.* **2012**, *2* (3), 407–416.
- (124) Dubois, M. R.; Dubois, D. L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (12), 1974–1982.
- (125) Kilgore, U. J.; Roberts, J. A. S.; Pool, D. H.; Appel, A. M.; Stewart, M. P.; Dubois, M. R.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Bullock, R. M.; Dubois, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (15), 5861–5872.
- (126) Dong, J.; Wang, M.; Zhang, P.; Yang, S.; Liu, J.; Li, X.; Sun, L. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (30), 15089–15096.
- (127) Kardos, M. German Patent DE 276357, 1913.
- (128) Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial organic pigments: production, properties, applications*; Wiley-VCH, 2006.
- (129) Jiang, W.; Ye, L.; Li, X.; Xiao, C.; Tan, F.; Zhao, W.; Hou, J.; Wang, Z. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (8), 1024–1026.
- (130) Kozma, E.; Kotowski, D.; Luzzati, S.; Catellani, M.; Bertini, F.; Famulari, A.; Raos, G. *RSC Adv.* **2013**, *3* (24), 9185.
- (131) Zhao, J.; Li, Y.; Lin, H.; Liu, Y.; Jiang, K.; Mu, C.; Ma, T.; Lai, J. Y. L.; Hu, H.; Yu, D.; Yan, H. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (2), 520–525.
- (132) Kozma, E.; Catellani, M. *Dye. Pigment.* **2013**, *98* (1), 160–179.
- (133) Panda, D. K.; Goodson, F. S.; Ray, S.; Lowell, R.; Saha, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (70), 8775.
- (134) Céspedes-Guirao, F. J.; García-Santamaría, S.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, a; Bolink, H. J. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2009**, *42* (10), 105106.
- (135) Li, L.; Guan, M.; Cao, G.; Li, Y.; Zeng, Y. *Appl. Phys. A* **2010**, *99* (1), 251–254.
- (136) Sun, M.; Müllen, K.; Yin, M. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (6), 1513–1528.
- (137) Wang, L.; Sun, C.; Li, S.; Jia, N.; Li, J.; Qu, F.; Goh, K.; Chen, Y. *Polymer (United Kingdom)*. 2016, pp 172–180.
- (138) Shirman, E.; Ustinov, A.; Ben-Shitrit, N.; Weissman, H.; Iron, M. A.; Cohen, R.; Rybtchinski, B. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (30), 8855–8858.
- (139) Weingarten, A. S.; Kazantsev, R. V.; Palmer, L. C.; Fairfield, D. J.; Koltonow, A. R.; Stupp, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (48), 15241–15246.
- (140) Bañuelos, J. *Chem. Rec.* **2016**, *16* (1), 335–348.
- (141) Zhang, D.; Martín, V.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Pérez-Ojeda, M. E.; Xiao, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (28), 13026–13033.
- (142) Palao, E.; Duran-Sampedro, G.; De La Moya, S.; Madrid, M.; García-López, C.; Agarrabeitia, A. R.; Verbelen, B.; Dehaen, W.; Boens, N.; Ortiz, M. J. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (9), 3700–3710.
- (143) Ni, Y.; Wu, J. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (23), 3774–3791.
- (144) Kolemen, S.; Akkaya, E. U. **2017**, 1–14.
- (145) Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W. *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev* **2012**, *41* (41), 1130–1172.
- (146) Antina, E. V.; Bumagina, N. A.; V'yugin, A. I.; Solomonov, A. V. *Dye. Pigment.* **2017**, *136*, 368–381.
- (147) Mao, M.; Song, Q.-H. *Chem. Rec.* **2016**, *16* (2), 719–733.
- (148) Liao, J.; Zhao, H.; Xu, Y.; Zhou, W.; Peng, F.; Wang, Y.; Fang, Y. *RSC Adv.* **2017**, *7* (54), 33975–33985.
- (149) Sabatini, R. P.; McCormick, T. M.; Lazarides, T.; Wilson, K. C.; Eisenberg, R.; McCamant, D. W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (3), 223–227.
- (150) Yogo, T.; Urano, Y.; Ishitsuka, Y.; Maniwa, F.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (35), 12162–12163.
- (151) Zhao, J.; Xu, K.; Yang, W.; Wang, Z.; Zhong, F. *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev* **2015**, *44* (44), 8904–8939.
- (152) Bartelmess, J.; Weare, W. W.; Sommer, R. D. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (41), 14883–14891.
- (153) Bartelmess, J.; Francis, A. J.; El Roz, K. A.; Castellano, F. N.; Weare, W. W.; Sommer, R. D. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (9), 4527–4534.
- (154) Manton, J. C.; Long, C.; Vos, J. G.; Pryce, M. T. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (9), 3576–3583.
- (155) Luo, G.; Fang, K.; Wu, J.; Dai, J.; Zhao, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (43), 23884–23894.
- (156) Luo, G.-G.; Fang, K.; Wu, J.; Mo, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (62).

- (157) Sabatini, R. P.; Lindley, B.; McCormick, T. M.; Lazarides, T.; Brennessel, W. W.; McCamant, D. W.; Eisenberg, R. J. *Phys. Chem. B* **2016**, *120* (3), 527–534.
- (158) Zhang, X. F.; Yang, X. J. *Phys. Chem. B* **2013**, *117* (18), 5533–5539.
- (159) Andreiadis, E. S.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M.; Artero, V. *Photochem. Photobiol.* **2011**, *87* (5), 946–964.
- (160) Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (32), 7238–7266.
- (161) Eckenhoff, W. T.; Eisenberg, R. *Dalt. Trans* **2012**, *41* (42), 13004–13021.
- (162) Eckenhoff, W. T.; McNamara, W. R.; Du, P.; Eisenberg, R. *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* **2013**, *1827* (8–9), 958–973.
- (163) Ladomenou, K.; Natali, M.; Iengo, E.; Charalampidis, G.; Scandola, F.; Coutsolelos, A. G. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 38–54.
- (164) Li, L.; Duan, L.; Wen, F.; Li, C.; Wang, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (7), 988–990.
- (165) Li, N.; Gibson, E. A.; Qin, P.; Boschloo, G.; Gorlov, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (15), 1759–1762.
- (166) Li, F.; Fan, K.; Xu, B.; Gabrielsson, E.; Daniel, Q.; Li, L.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (28), 9153–9159.
- (167) Antila, L. J.; Ghamgosar, P.; Maji, S.; Tian, H.; Ott, S.; Hammarström, L. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (6), 1106–1111.
- (168) Kaeffer, N.; Massin, J.; Lebrun, C.; Renault, O.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (38), 12308–12311.
- (169) Click, K. A.; Beauchamp, D. R.; Huang, Z.; Chen, W.; Wu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (4), 1174–1179.
- (170) Click, K. A.; Beauchamp, D. R.; Garrett, B. R.; Huang, Z.; Hadad, C. M.; Wu, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (47), 26103–26111.





# Chapitre II

---

Propriétés électrochimiques et spectroscopiques des complexes polypyridiniques de cobalt(III)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$ . Utilisation comme catalyseur en photocatalyse de production d'hydrogène en milieu aqueux en association avec le photosensibilisateur  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

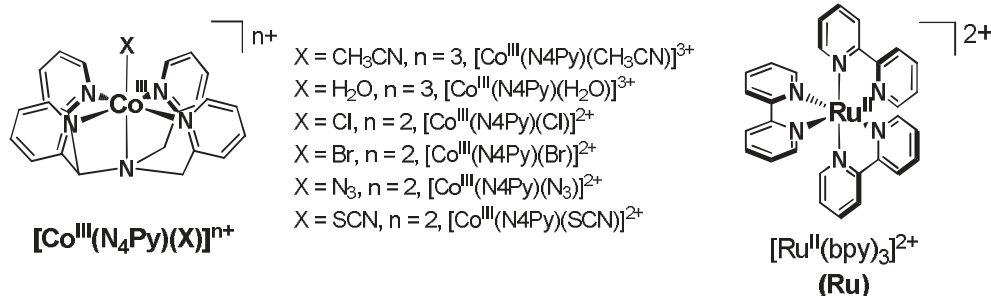
---



## I Introduction

Nous avons évoqué dans le chapitre précédent l'histoire des catalyseurs moléculaires actifs pour la production photo-induite d'hydrogène en milieu aqueux et avons souligné la prédominance des catalyseurs à base de cobalt, notamment ceux portant un ligand de type polypyridinique. C'est dans ce contexte que l'équipe des Professeurs A. G. Blackman et J. D. Crowley de l'Université d'Otago (Nouvelle-Zélande) ont synthétisé et caractérisé la série de complexes de cobalt  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  portant un ligand pentadentate  $\text{N}_5$  tétrapyridinique N4Py (1,1-di(pyridin-2-yl)-*N,N*-bis(pyridin-2-yl-méthyl)méthanamine), et un ligand apical X (X = MeCN,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 3$ ; X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $n = 2$ ) (**Schéma 1**). Ces complexes nous ont été par la suite confiés afin d'évaluer leurs aptitudes pour la catalyse de réduction des protons photo-induite.

Dans ce chapitre nous présenterons tout d'abord les propriétés électrochimiques et spectroscopiques (UV-visible et résonance paramagnétique électronique (RPE)) de ces complexes et de leurs espèces réduites de Co(II) et Co(I) en milieu organique (acétonitrile) et aqueux. L'activité catalytique pour la production photo-induite de  $\text{H}_2$  sera ensuite évaluée en milieu aqueux en association avec le complexe de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**Ru**) comme photosensibilisateur (PS) et le couple acide ascorbique/ascorbate de sodium ( $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ ) en tant que tampon et donneur d'électron (DS). Durant la rédaction de la publication portant sur ces travaux,<sup>1</sup> Wang et coll.<sup>2</sup> ont publié en 2014 l'activité photocatalytique pour la production d'hydrogène d'une série de complexes similaires portant également le ligand N4Py et différents ligands apicaux,  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})\text{X}]^{n+}$  (X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{OH}_2$ ). Dans cette étude, les activités photocatalytiques de ces complexes ont été rapportées pour être fortement dépendantes de la nature du ligand apical monodentate. Comme nous allons le voir dans ce chapitre, leurs conclusions différant des nôtres, des expériences supplémentaires ont été nécessaires afin de justifier nos conclusions au regard de leurs résultats.

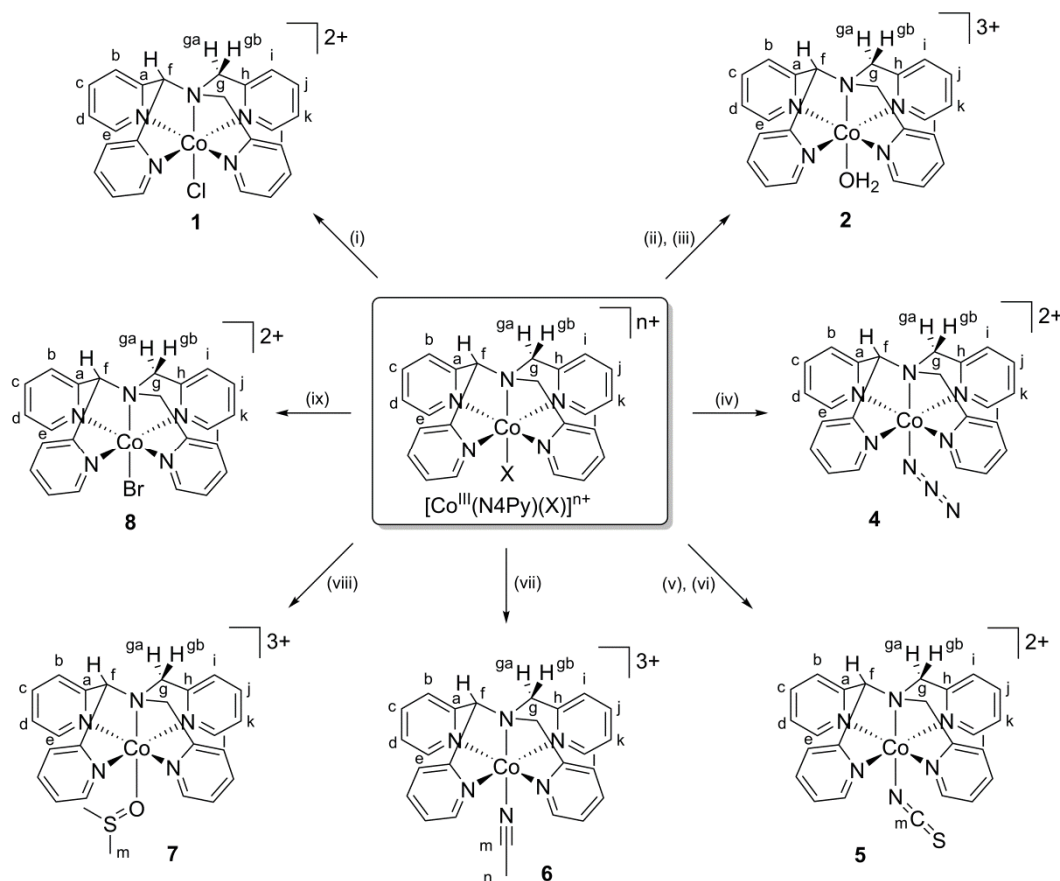


**Schéma 1** : Structures des catalyseurs de cobalt (III) étudiés dans ce chapitre et du photosensibilisateur de ruthénium.

## II Synthèse des complexes $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$

La synthèse de ces composés, réalisée au sein de l'équipe du Professeur A. G. Blackman par le Dr W. K. C. Lo, ne sera que brièvement résumée ici (**Schéma 2**). La synthèse de ligand

N4Py ainsi que des complexes de nickel et zinc correspondants ont été publiés par ce groupe antérieurement à notre collaboration.<sup>3</sup> Le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{Cl})](\text{ClO}_4)_2$  a été synthétisé par oxydation à l'air d'une solution équimolaire de sel de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6](\text{Cl})_2$  et du ligand N4Py dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O (1:1), puis précipité par ajout de NaClO<sub>4</sub>. Le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{OH}_2)]^{3+}$  a également été isolé comme produit secondaire, et peut être converti en son homologue chlorure par agitation dans HCl 6M à température ambiante (TA) durant 4 jours, suivie par une précipitation avec NaClO<sub>4</sub>.



**Schéma 2 :** Voies de synthèse des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$ . Conditions: (i) X = OH<sub>2</sub>, HCl 6 M en excès, TA, 4 j; (ii) X = OH, HClO<sub>4</sub> (70%) en excès, H<sub>2</sub>O, TA, 5 min; (iii) X = Cl, 1 equiv. AgClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, 60 °C, 16 h; (iv) X = Cl, 2 equiv. NaN<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, 5 h; (v) X = NCMe, 2 equiv. NaNCS, MeCN, TA, 20 min; (vi) X = Cl, 1.3 equiv. NaNCS, MeCN, 6 h; (vii) X = OH<sub>2</sub>, MeCN en excès, 75 °C, 6.5 h; (viii) X = OH<sub>2</sub>, DMSO, 90 °C en excès, 4 h; (ix) X = NCMe, 1,1 equiv. Bu<sub>4</sub>NBr, MeCN, TA, 1 h.

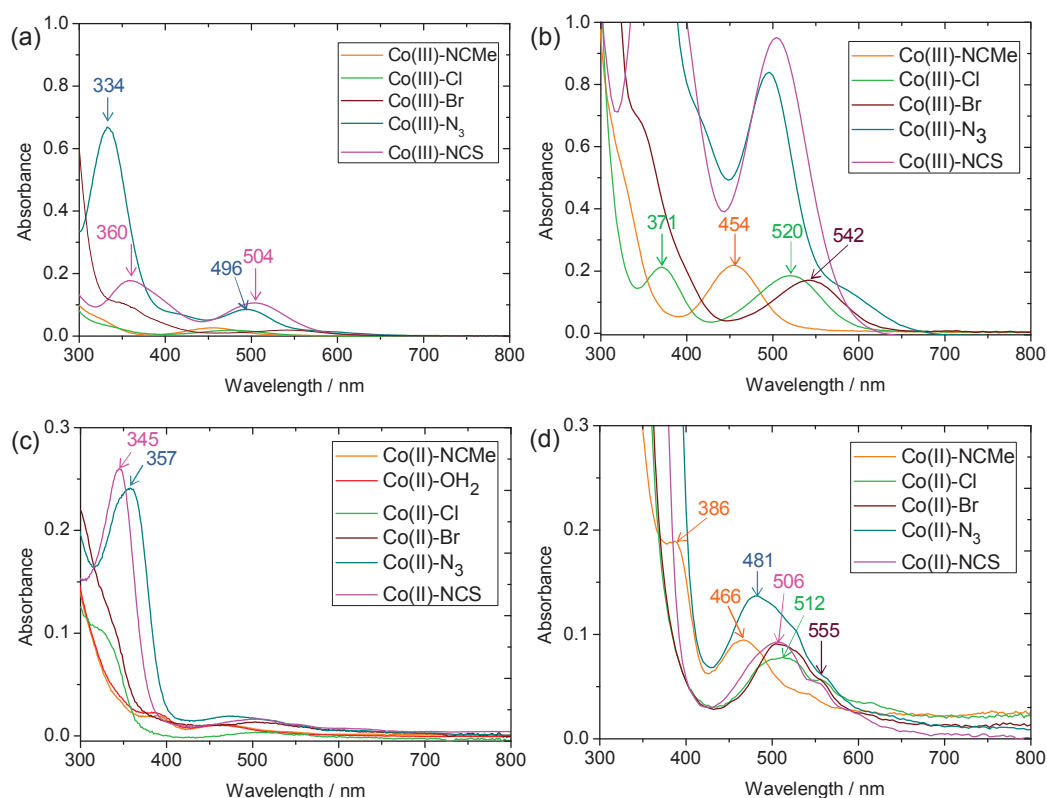
L'utilisation du sel  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  à la place de son homologue chlorure conduit à l'isolation du complexe hydroxo  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$  après recristallisation à chaud dans l'eau et ajout de NaClO<sub>4</sub>. Ce dernier peut-être protonné dans une solution aqueuse de HClO<sub>4</sub>, formant le complexe aquo  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ , isolé par recristallisation dans l'eau. Ces trois complexes ont par la suite servi de précurseurs à la synthèse des autres composés  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})](\text{ClO}_4)_2$  par anation, solvolysse ou ajout de [Bu<sub>4</sub>N]Br comme décrit dans le **Schéma 2**. Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopies IR et UV-Vis, RNM <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C 1D et 2D, ainsi que spectrométrie de masse haute résolution. Par ailleurs, la résolution de la structure aux Rayons X de ces complexes, met en évidence une géométrie octaédrique légèrement distordue dans

laquelle le cation de cobalt(III) se trouve légèrement au-dessus du plan équatorial formé par les quatre azotes pyridiniques. Les parties suivantes de ce chapitre constituent les études électrochimiques, spectroscopiques et photocatalytiques menées au sein de notre équipe.

### III Propriétés électrochimiques et spectroscopiques des catalyseurs polypyridiniques $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$ en milieu organique (MeCN) et de leurs espèces réduites de cobalt(II) et de cobalt(I) électrogénérées

#### II.1. Complexes de cobalt(III)

Les spectres UV-Visible des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  dans l'acétonitrile présentent des bandes d'absorption à des longueurs d'onde d'environ 350 et 500 nm. Dans le cas des dérivés aquo et MeCN, la bande de haute énergie semble être un épaulement d'une bande de plus haute énergie encore (Figure 1a, b).

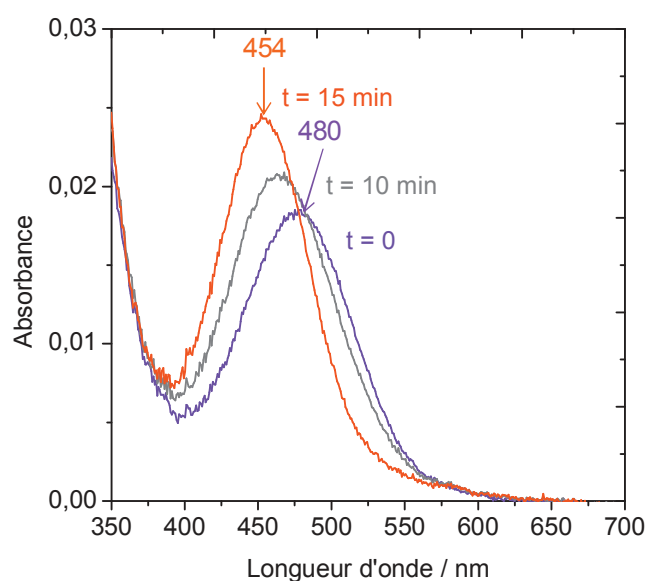


**Figure 1** : Spectres d'absorption UV-Vis de solutions de complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  (1 mM) dans MeCN + 0,1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$  ((a) 1 mm et (b) 1 cm de trajet optique) et après électrolyse exhaustive formant les complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  ((c) 1 mm et (d) 1 cm de trajet optique).

Ces bandes d'absorption sont attribuées à des transitions de l'état fondamental  $^1A_{1g}$  vers les états  $^1T_{1g}$  et  $^1T_{2g}$  de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$ , et sont également observables pour d'autres complexes de cobalt d<sup>6</sup> de bas spin.<sup>4</sup> Nous observons également un déplacement isochromique des

longueurs d'ondes des bandes d'absorption de faible énergie ( $\lambda_{\max} = 542 \rightarrow 520 \rightarrow 490 \rightarrow 480 \rightarrow 454$  nm) avec la variation du ligand monodentate X. Ce décalage peut être corrélé avec la position de ces ligands dans la série spectrochimique ( $\text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}_2 \rightarrow \text{NCMe}$ )<sup>5</sup>. Les coefficients d'absorption molaires des deux bandes observées pour les complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{NCS})]^{2+}$  ( $1,87 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (360 nm),  $1,14 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (504 nm)) et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{N}_3)]^{2+}$  ( $7,23 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (334 nm),  $877 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (496 nm)) sont beaucoup plus élevés que ceux des autres complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$ . Ces bandes possèdent probablement un caractère de transfert de charge, du ligand vers les orbitales d du métal.

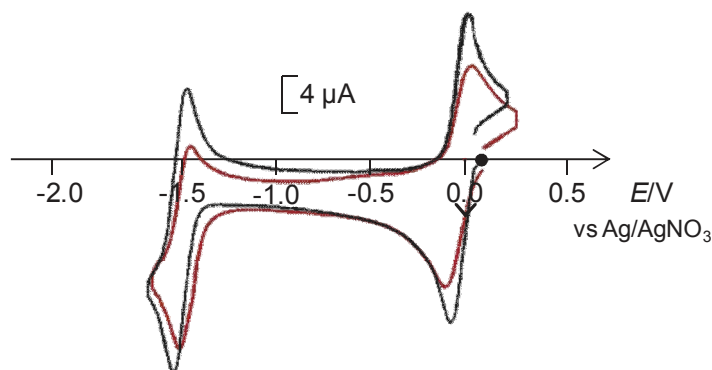
Les spectres UV-Visible dans MeCN des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  possédant un ligand monodentate anionique ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{N}_3^-, \text{NCS}^-$ ) ne montrent pas de changement au cours du temps, tandis que la bande d'absorption à 480 nm du complexe aquo est déplacée vers 454 nm, une longueur d'onde correspondant à celle du dérivé MeCN, environ 1h après sa dissolution dans l'acétonitrile anhydre (**Figure 2**). Ceci indique une substitution lente du ligand axial aquo par une molécule de solvant MeCN. A noter que la vitesse de substitution est influencée par la quantité d'eau présente dans le solvant.



**Figure 2** : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{OH}_2)]^{3+}$  (1 mM) dans MeCN + 0,1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$  immédiatement après dissolution ( $t = 0$  min (violet)), après 10 min (gris), puis 1h sous agitation (orange) conduisant à la formation de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{3+}$ . Trajet optique 1 mm

Les propriétés électrochimiques des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  ont été étudiées par voltammétrie cyclique dans MeCN (**Tableau 1**). Le complexe hydroxo ne présente qu'un processus de réduction à  $E = -0,76 \text{ V vs AgNO}_3$ , tandis que tous les autres composés présentent deux processus successifs de réduction plus au moins réversibles, que nous avons attribué aux couples  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  (**Figures 3 et 4**).<sup>2,6-8</sup> De tels systèmes sont généralement observés pour des complexes de cobalt portant des ligands aminés. Aucun processus d'oxydation n'a été détecté entre 0 et 1,6 V, ce qui confirme que le ligand monodentate anionique demeure coordonné au centre Co(III) dans l'acétonitrile. En effet, de tels anions s'oxydant irréversiblement dans cette

gamme de potentiels, leur libération en solution devrait donc être observable en oxydation.<sup>9,10</sup> Les voltammétries cycliques des composés acétonitrile et aquo sont très similaires; leurs processus  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  étant réversibles et situés à respectivement à  $E_{1/2} = -0,04$  V et  $E_{1/2} = -1,48$  V pour le dérivé acétonitrile, et  $E_{1/2} = -0,03$  V et  $E_{1/2} = -1,49$  V pour le dérivé aquo (**Figure 3** et **Tableau 1**). Cette similarité s'explique par l'échange du ligand neutre aquo par une molécule de solvant MeCN comme le montre le changement du spectre UV-Vis (**Figure 2**).

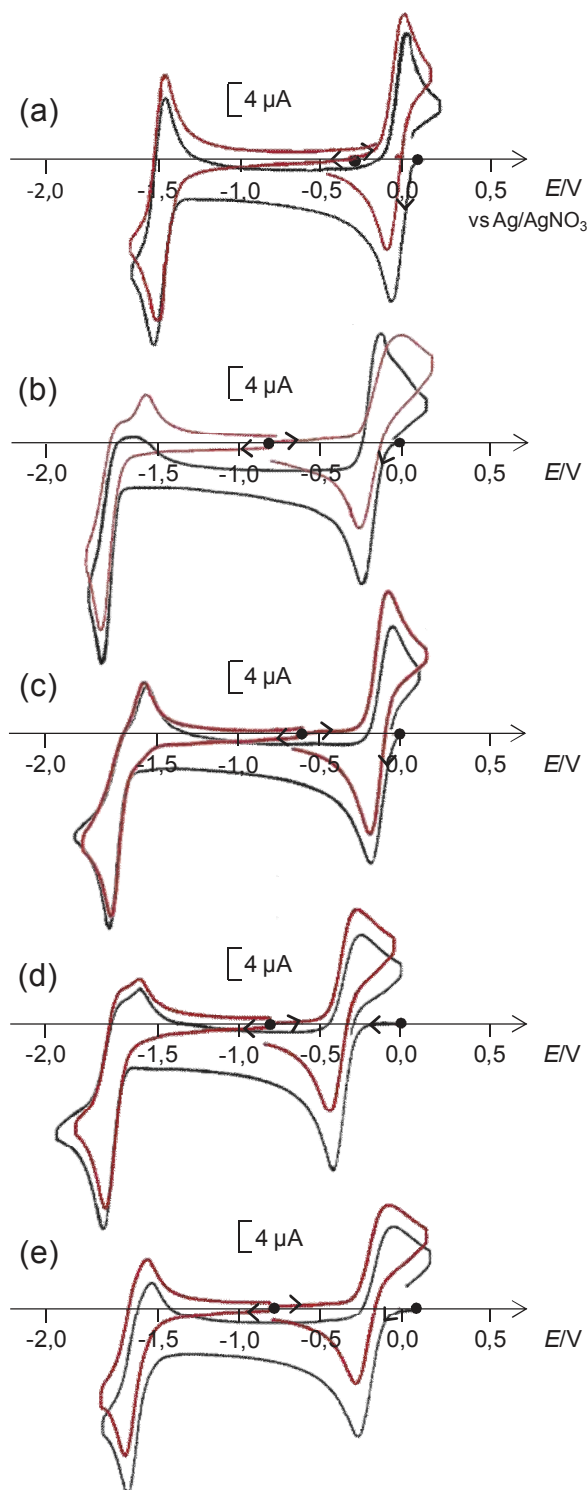


**Figure 3** : Voltammétries cycliques sur électrode de carbone ( $\varnothing = 3$  mm) à  $v = 100$  mV.s<sup>-1</sup> de solutions 1 mM des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{3+}$  (noir) et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{OH}_2)]^{3+}$  après 1h d'agitation (rouge) dans MeCN + 0,1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ .

**Tableau 1** : Potentiels électrochimiques (*versus* Ag/AgNO<sub>3</sub>) des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  dans MeCN + 0,1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ .

Complexe	$\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$	$\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$
$[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{3+}$	$E_{1/2} = -0,04$ V ( $\Delta E_p = 85$ mV) $E_{pc} = -0,06$ V, $E_{pa} = +0,025$ V	$E_{1/2} = -1,48$ V ( $\Delta E_p = 60$ mV) $E_{pc} = -1,50$ V, $E_{pa} = -1,45$ V
$[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{OH}_2)]^{3+}$	$E_{1/2} = -0,03$ V ( $\Delta E_p = 100$ mV) $E_{pc} = -0,07$ V, $E_{pa} = +0,03$ V	$E_{1/2} = -1,49$ V ( $\Delta E_p = 60$ mV) $E_{pc} = -1,52$ V, $E_{pa} = -1,46$ V
$[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{OH})]^{2+\text{II}}$	$E_{pc} = -0,76$ V	-
$[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{Cl})]^{2+}$	$E_{1/2} = -0,18$ V ( $\Delta E_p = 120$ mV) $E_{pc} = -0,24$ V, $E_{pa} = -0,12$ V ( $\Delta E_p = 120$ mV)	$E_{pc} = -1,82$ V, $E_{pa} = -1,56$ V
$[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{Br})]^{2+}$	$E_{1/2} = -0,09$ V ( $\Delta E_p = 120$ mV) $E_{pc} = -0,15$ V, $E_{pa} = -0,03$ V	$E_{pc} = -1,72$ V, $E_{pa} = -1,52$ V
$[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{N}_3)]^{2+}$	$E_{1/2} = -0,33$ V ( $\Delta E_p = 180$ mV) $E_{pc} = -0,42$ V, $E_{pa} = -0,24$ V	$E_{pc} = -1,80$ V, $E_{pa} = -1,59$ V
$[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{NCS})]^{2+}$	$E_{1/2} = -0,19$ V ( $\Delta E_p = 180$ mV) $E_{pc} = -0,28$ V, $E_{pa} = -0,10$ V	$E_{pc} = -1,66$ V, $E_{pa} = -1,54$ V





**Figure 4** : Voltammétries cycliques sur électrode de carbone ( $\varnothing = 3$  mm) à  $v = 100$  mV.s<sup>-1</sup> de solutions 1 mM des complexes (a)  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{3+}$ , (b)  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{Cl})]^{2+}$ , (c)  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{Br})]^{2+}$ , (d)  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{N}_3)]^{2+}$ , (e)  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{NCS})]^{2+}$  dans MeCN + 0,1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$  avant (noir) et après électrolyse exhaustive conduisant à la formation des complexes Co(II) correspondants (rouge).

Dans le cas des complexes possédant des ligands anioniques monodentates ( $X = \text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ), ces vagues sont déplacées vers des potentiels plus cathodiques, en accord avec le caractère donneur de ces substituants (**Figure 4b-e**) et **Tableau 1**). Le fait que la vague  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  soit également déplacée laisse à penser que les ligands anioniques restent coordonnés au degré d'oxydation  $\text{Co}(\text{II})$ , cependant la perte de réversibilité de cette vague semble indiquer la libération du ligand anionique lors de la réduction en  $\text{Co}(\text{I})$ .

Parmi les catalyseurs de cobalt polypyridiniques de la littérature (voir chapitre I, paragraphe IV), cette série de complexes possède le couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  avec le potentiel figurant parmi les plus négatifs dans l'acétonitrile (entre  $-1,49 \text{ V}$  et  $-1,8 \text{ V}$  *vs*  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ). Ceux montrant les potentiels les moins négatifs possèdent un ligand bipyridine dans leur sphère de coordination qui permet la stabilisation du  $\text{Co}(\text{I})$  par rétrodonation  $\pi$ .<sup>11</sup> Cette interaction ne peut être efficacement assurée par les quatre fragments pyridyl du ligand  $\text{N4Py}$ , et explique donc les potentiels très négatifs observés pour le couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ .

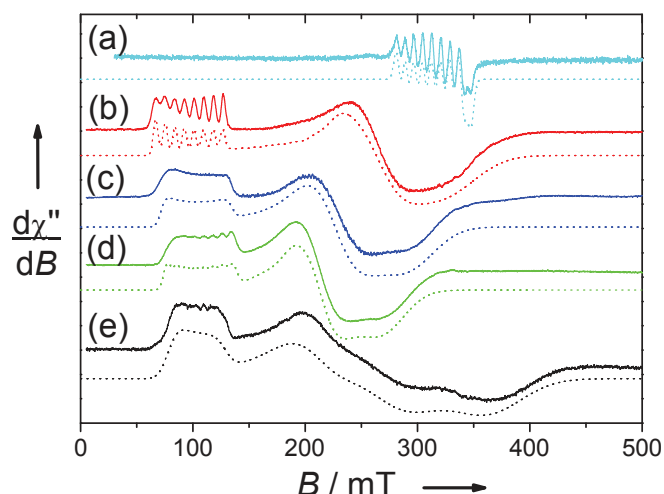
## II.2. Génération par électrolyses exhaustives des espèces réduites de cobalt(II) et caractérisation par spectroscopies d'absorption UV-visible et RPE

La stabilité des complexes  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  au degré d'oxydation  $\text{Co}(\text{II})$  a été confirmée par électrolyses exhaustives à des potentiels compris entre  $-0,3 \text{ V}$  et  $-0,6 \text{ V}$  *vs*  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ . Ces électrolyses consomment un électron par molécule de complexe et conduisent à la formation quantitative des espèces  $\text{Co}(\text{II})$  correspondantes, comme confirmé par les voltammétries cycliques résultantes (**Figure 4**, courbes rouges). Les spectres d'absorption UV-Vis des complexes de  $\text{Co}(\text{II})$  électrogénérés présentent dans le visible des transitions d-d, avec des  $\lambda_{\text{max}}$  variant de 466 à 512 nm (**Figure 1c, d**). Comme précédemment, les dérivés  $\text{NCS}^-$  et  $\text{N}_3^-$  montrent des transitions intenses supplémentaires à 345 et 357 nm (**Figure 1d**). Les différences observées entre les spectres des différents complexes démontrent que les ligands monodentates anioniques restent coordonnés au centre métallique au degré d'oxydation  $\text{Co}(\text{II})$  dans  $\text{MeCN}$ . A noter que l'équipe de Chang a observé la substitution du ligand axial  $\text{MeCN}$  d'un complexe analogue,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Py}_5)(\text{MeCN})]^{2+}$ , par des anions acétate et tosylate dans  $\text{MeCN}$ .<sup>6</sup> De plus, les espèces électrogénérées  $\text{Co}(\text{II})$  aquo et  $\text{MeCN}$  possèdent des spectres UV-Vis très proches, ce qui suggère qu'il s'agit d'une même espèce, très certainement  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{2+}$ , étant donné que l'échange de ligand aquo  $\rightarrow$   $\text{MeCN}$  a déjà été mis en évidence pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ . Dans le cas du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{OH})]^{2+}$ , une électrolyse exhaustive à  $-1,0 \text{ V}$  a conduit à la formation d'environ un demi équivalent du dérivé  $\text{Co}(\text{II})$  aquo ainsi qu'une autre espèce indéfinie s'oxydant irréversiblement à  $0,0 \text{ V}$ . Nous n'avons pas poursuivi davantage nos études sur ce dérivé.

Le maintien des ligands anioniques dans la sphère de coordination du  $\text{Co}(\text{II})$  a été confirmé par des études de spectroscopie RPE en bande X sur les solutions électrogénérées de complexes de  $\text{Co}(\text{II})$  en collaboration avec le Professeur F. Thomas du Département de Chimie Moléculaire (DCM). En effet, si les complexes de  $\text{Co}(\text{III})$  sont diamagnétiques, ceux de  $\text{Co}(\text{II})$  possèdent un spin demi-entier, ce qui rend possible leur étude par cette méthode.

Les spectres RPE des complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^+$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ) enregistrés à 13 K montrent des résonances larges et distribuées sur une large fenêtre spectrale (100-400 mT), ce qui est cohérent avec des complexes Co(II) haut spin ( $S = 3/2$ ) (**Figure 5**, spectres **b-e**). Pour les ions Co(II) de spin  $S = 3/2$ , les paramètres d'écart en champ nul (ou «zéro field splitting (zfs)») sont bien plus élevés que le quantum d'énergie en bande X.<sup>12</sup> Par conséquent les doublets de Kramers observés sont bien séparés et seule la transition de plus basse énergie (e.g.  $m_s = \pm 1/2$ ) est observable. La simulation des spectres RPE a de ce fait été effectuée en considérant un système de spin fictif  $S' = 1/2$ , donnant accès aux valeurs effectives de  $g$  ( $g'$ ) listées dans le **tableau 2**. D'importantes différences dans la rhombicité (estimée par  $\Delta g' = g'^2 - g'^3$ ) sont observées parmi la série, comme attendu au vu des changements dans l'environnement du cation cobalt. Le spectre le plus rhombique correspond au complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{N}_3)]^+$ , tandis que les complexes halogénés montrent la rhombicité la plus faible. Un couplage hyperfin bien défini est observé à bas champ  $g'$  pour le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{Cl})]^+$  (**Figure 5**, spectre a), résultant de l'interaction du spin de l'électron avec le spin nucléaire du cobalt ( $I_{\text{Co}} = 7/2$ ). Pour les autres complexes, la largeur de raie est du même ordre de grandeur que la constante de couplage hyperfin, rendant ce dernier à peine observable. Dans le cas du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{MeCN})]^{2+}$ , le spectre RPE est très différent avec des signaux fins observés à 100 K dans la région proche de  $g = 2$ , qui révèlent une configuration bas-spin ( $S = 1/2$ ) (**Figure 5**, spectre b) inhabituelle pour un complexe de Co(II) octaédrique.<sup>7</sup> Ce comportement peut être rationalisé, au sein de la série, par l'effet  $\pi$ -donneur des ligands anioniques, qui donne lieu à des champs de ligands plus faibles que dans le cas du ligand MeCN. Ce signal est essentiellement axial, avec  $g_{\perp} = g_{\parallel} = 2,175$  et  $g_3 = g_{//} = 1,980$ , avec  $g_{\perp}$  et  $g_{//}$  faisant référence à l'orientation de l'axe de symétrie par rapport au champ magnétique appliqué. Le motif à huit raies observé est encore une fois dû au couplage du spin de l'électron à celui du spin nucléaire du cobalt. Le couplage hyperfin correspondant ( $A_{\text{Co},1}$ , **Tableau 2**) est proche de celui publié pour le complexe  $[\text{Co}(\text{MeCN})_6]^{2+}$  encapsulé dans la zéolite (7,2 mT).<sup>13</sup> L'anisotropie  $g$  est plus élevée, probablement à cause de la plus faible symétrie du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{MeCN})]^{2+}$ , et se rapproche de celles obtenues pour les complexes  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$  et  $[\text{Co}(\text{MeCN})_5]^{2+}$ .<sup>13,14</sup>

La différence d'état de spin entre le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{MeCN})]^{2+}$  (bas spin) et ceux possédant un ligand  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  et  $\text{Br}^-$  et  $\text{NCS}^-$  (haut spin), de même que les légères différences observées dans la signature RPE de ces derniers, permettent de confirmer que les ligands monodentates anioniques demeurent coordonnés au centre métallique pour les complexes de Co(II) dans MeCN.



**Figure 5 :** Spectres RPE bande X de solutions 1 mM des complexes de cobalt(II) : (a)  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{MeCN})]^{2+}$ , (b)  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{Cl})]^+$ , (c)  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{Br})]^+$ , (d)  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{NCS})]^+$ , (e)  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{N}_3)]^+$  dans MeCN + 0,1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ . Fréquence (a) 9,44 et (b-e) 9,63 GHz; puissance (a) 5 et (b-e) 6,5 mW; modulation de fréquence (a-e) 100 kHz; modulation d'amplitude (a) 0,3 et (b-e) 0,4 mT; T (a) 100 K et (b-e) 13 K. Spectres expérimentaux en lignes pleines, spectres simulés en lignes pointillées.

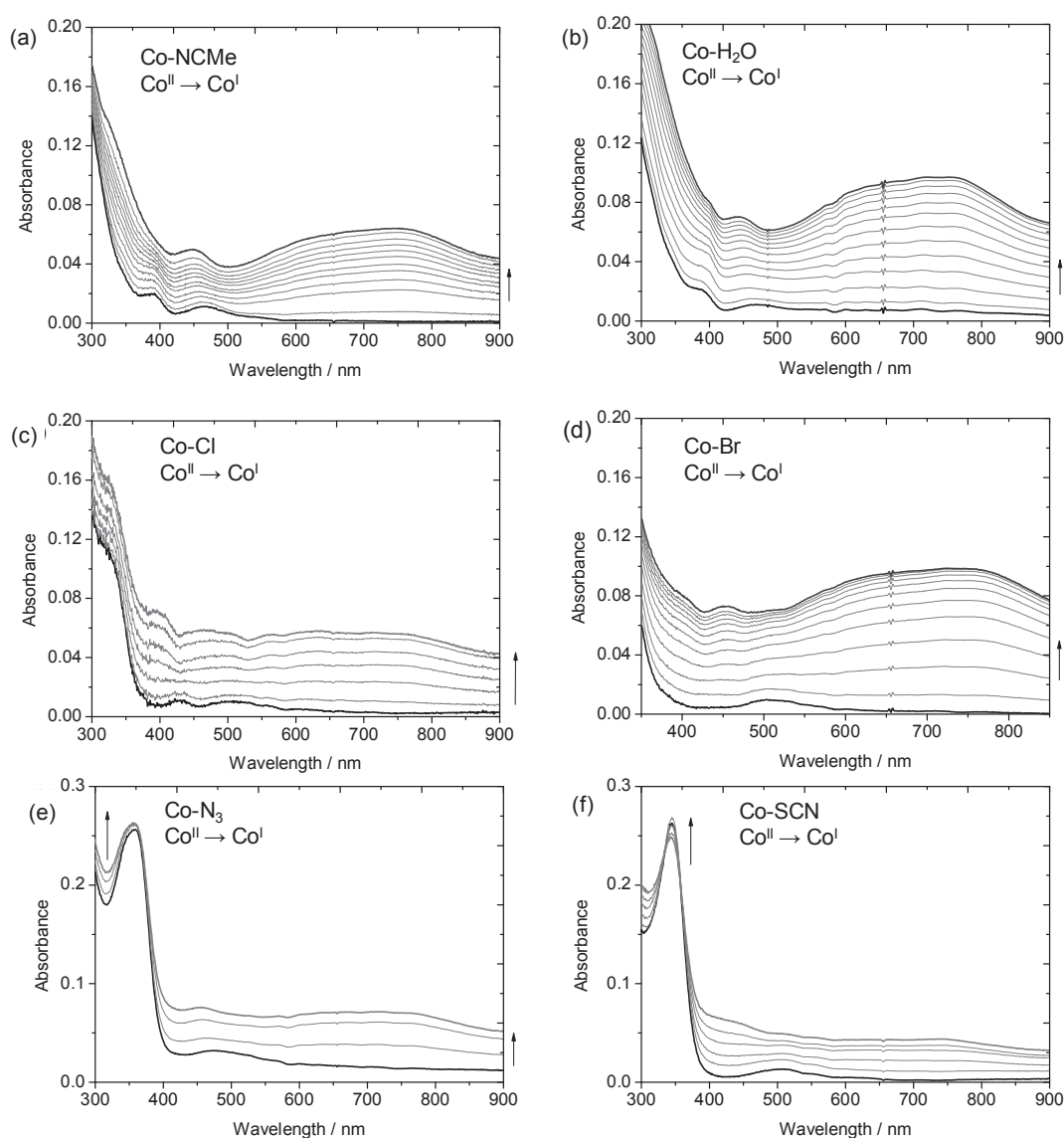
**Tableau 2:** Paramètres RPE des complexes de cobalt (II).

Complexes	S	$g'_1$	$g'_2$	$g'_3$	$A_{\text{Co},1}^a$
$[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{NCMe})]^{2+}$	$1/2$	2,175 <sup>b</sup>	2,175 <sup>b</sup>	1,980 <sup>b</sup>	7,9 <sup>c</sup>
$[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{Cl})]^+$	$3/2$	7,10	2,61	2,10	8,5
$[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{Br})]^+$	$3/2$	6,65	3,05	2,35	7,9 <sup>d</sup>
$[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{NCS})]^+$	$3/2$	6,45	3,25	2,55	8,3
$[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{N}_3)]^+$	$3/2$	6,50	2,80	1,90	6,3 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> En mT. <sup>b</sup> Valeurs de g réelles pour le système de spin:  $g_1, g_2, g_3$ . <sup>c</sup>  $A_1 = A_2$ . <sup>d</sup> Non résolu sur le spectre: seule la limite supérieure, estimée d'après la largeur de raie, est reportée.

### II.3. Génération par électrolyses exhaustives des espèces réduites de cobalt(I) et caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

Nous avons également tenté de générer par électrolyses exhaustives le degré d'oxydation Co(I) des complexes  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$ . Malheureusement, ces espèces montrent une faible stabilité dans le temps et se décomposent durant les électrolyses, contrairement à d'autres complexes de cobalt contenant des ligands polypyridiniques<sup>15</sup> ou pyridine bis-imine.<sup>7,16</sup> En effet, les espèces Co(I) des complexes pyridine bis-imine  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR}14)(\text{X})_2]^{n+}$ , ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $n = 1$ ;  $\text{X} = \text{OH}_2$ ,  $n = 2$ ) générées par voie électrochimique ou chimique, sont particulièrement stables avec une stabilité pouvant aller jusqu'à plusieurs semaines en solution dans MeCN (voir Chapitre III).<sup>7,16</sup> Dans notre cas, bien que les espèces Co(I) générées possèdent une faible stabilité en solution, les signatures des dérivés acétonitrile (**Figure 6a**), aquo (**Figure 6b**), et bromo (**Figure 6d**) ont pu être clairement observées durant les premières étapes des électrolyses réalisées à température ambiante et sont comparables avec celles obtenues pour d'autres complexes de cobalt(I) polypyridiniques.<sup>15,17,18</sup>



**Figure 6 :** Evolution des spectres UV-Vis de solutions 1 mM des complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  lors d'électrolyses dans MeCN + 0,1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ , (a)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{2+}$  ( $E = -1,6$  V), (b)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{OH}_2)]^{2+}$  ( $E = -1,6$  V), (c)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{Cl})]^+$  ( $E = -1,8$  V), (d)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{Br})]^+$  ( $E = -1,8$  V), (e)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{N}_3)]^+$  ( $E = -1,7$  V), (f)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{NCS})]^+$  ( $E = -1,85$  V). Trajet optique 1mm.

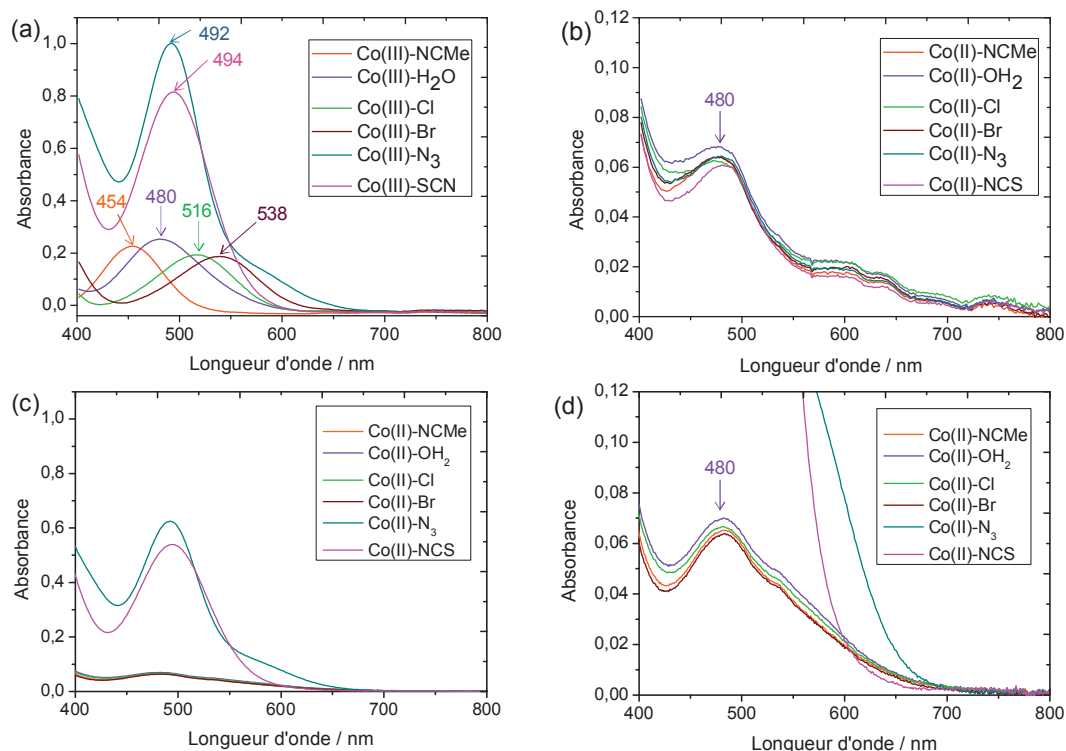
Les signatures spectroscopiques des solutions bleues de Co(I) sont caractérisées par une bande d'absorption à environ 450 nm et une plus large entre 500 et 900 nm (avec des épaulements à 610 et 760 nm) (**Figure 6**). L'intensité de ces bandes diminue après quelques minutes. Des signatures similaires ont été obtenues avec les autres dérivés de Co(I) (**Figure 6c,e,f**), ce qui indique une libération du ligand monodentate anionique en solution au cours de la réduction du Co(II) en Co(I), conduisant à la formation de la même espèce. Cette espèce correspond très certainement au complexe pentacoordiné  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{N4Py})]^+$ ; les complexes de cobalt à ce degré d'oxydation préférant un environnement tétra ou pentacoordiné.<sup>16</sup>

## IV Caractérisations spectroscopiques des complexes

 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  en milieu aqueuxIV.1. A pH 4,0 dans le tampon  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ 

Les complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  étant utilisés en photocatalyse en milieu aqueux à pH 4,0 tamponné par acide ascorbique/sodium ascorbate ( $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ ) à différentes concentrations (1,1 M ou 0,1 M), nous les avons également caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-Vis et RPE dans ce milieu.

Les spectres UV-Vis des solutions aqueuses de Co(III) après dissolution dans l'eau distillée sont similaires à ceux obtenus dans MeCN (**Figure 1a, b**) et ne montrent aucun signe de formation du complexe aquo  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  après 20 minutes (**Figure 7a**). En revanche l'addition de tampon  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  (concentration totale 1,1 M) entraîne un changement immédiat de couleur dû à la réduction des complexes de Co(III) en Co(II) par l'ascorbate (**Figure 7b**).<sup>7</sup> Les spectres UV-Vis des solutions résultantes sont tous similaires, avec une bande d'absorption principale à 480 nm (les autres bandes d'absorption situées au-dessus de 425 nm sont dues à l'ascorbate) et indiquent la formation d'une seule et même espèce.

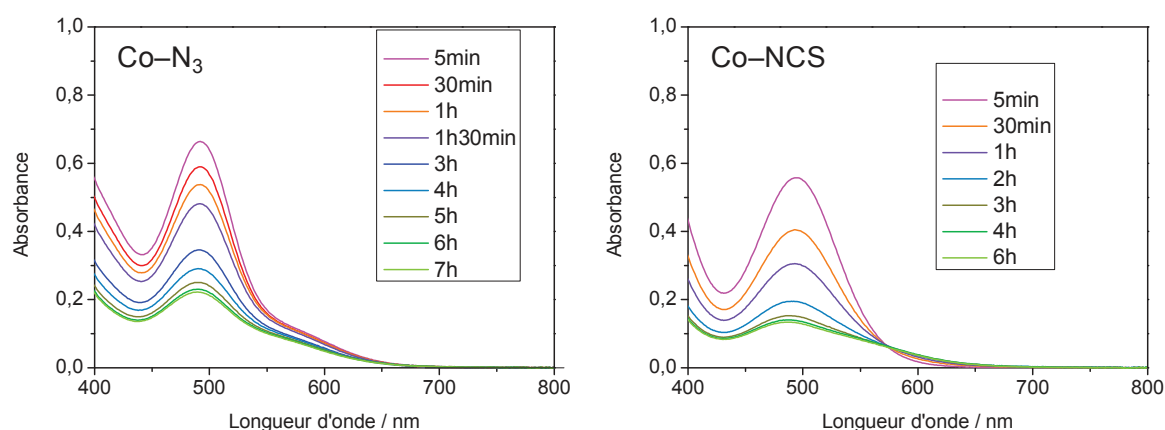


**Figure 7** : Spectres absorption UV-Vis de solutions aqueuses à pH 4,0 contenant 1 mM des complexes (a)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  avant, et (b) après addition de tampon  $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M)/ $\text{NaHA}$  (0,55 M) et (c,d) après addition de  $\text{H}_2\text{A}$  (0,05 M)/ $\text{NaHA}$  (0,05 M) pH = 4,0. Trajet optique 1 cm.



L'étude des solutions par spectroscopie RPE va montrer que dans ce milieu, l'espèce prédominante est en fait le complexe hexacoordiné  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{HA})]^+$  avec un anion ascorbate occupant la position apicale. Le déplacement isochromique des bandes d'absorption comparé aux solutions des mêmes composés dans MeCN (excepté pour le  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^+$ ) indique l'échange du ligand apical en milieu aqueux.

Lorsque seulement 0,1 M de tampon ascorbate est utilisé, le même comportement est observé, à l'exception des dérivés thiocyanato et azoture, pour lesquels la réduction est bien plus lente, puisqu'après 6 heures, environ 84% et 70% des complexes sont réduits respectivement (**Figure 8**).



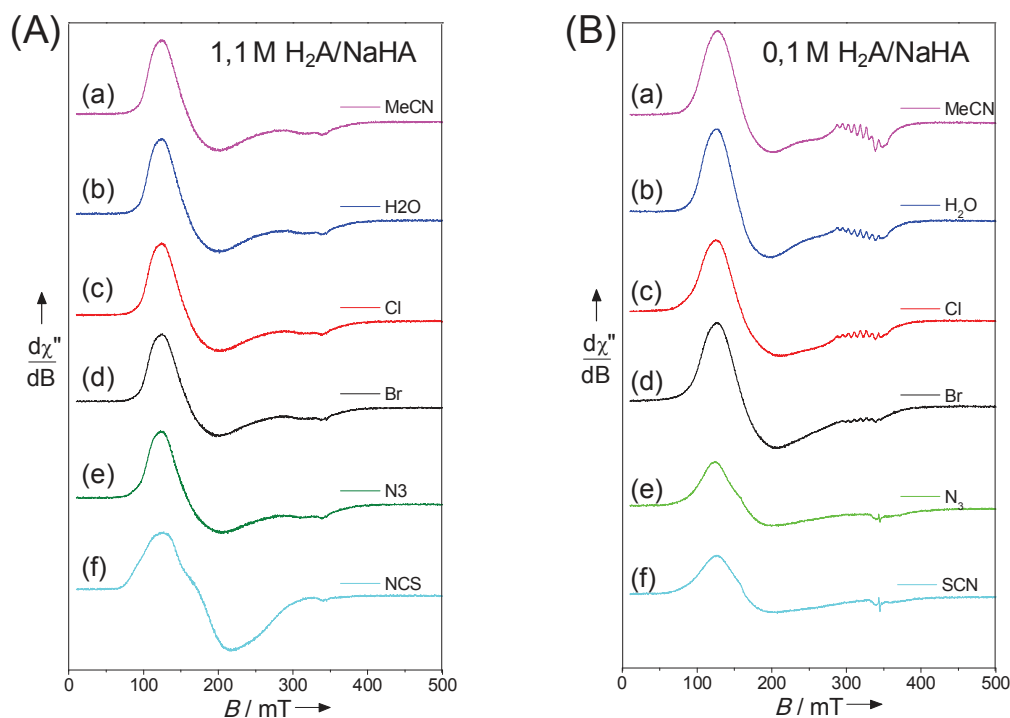
**Figure 8 :** Evolution au cours du temps des spectres UV-Vis de solutions aqueuses à pH 4,0 contenant 1 mM des complexes (a)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{N}_3)]^{2+}$  et (b)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{NCS})]^{2+}$  après addition de tampon  $\text{H}_2\text{A}$  (0,05 M)/ $\text{NaHA}$  (0,05 M).

Les spectres RPE en bande X des complexes de Co(III) dans le tampon  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ , quelle que soit sa concentration, sont dominés par une résonance dans la région à bas champ ( $g = 4-6$ ), ce qui indique la formation de complexes de cobalt(II) haut spin avec un couplage à champ nul élevé (**Figure 9**). La largeur des motifs associés à ces signaux ne nous a pas permis d'entreprendre la simulation de ces spectres RPE et nous limiterons nos discussions à la seule forme du spectre. Lorsqu'une concentration de 1,1 M de  $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$  est utilisée (**Figure 9A**), les signaux à bas champ sont très similaires, hormis une légère différence dans le cas du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{NCS})]^+$  (**Figure 9A**, spectre f). Cela confirme que l'espèce Co(II) est identique pour la plupart des dérivés.

De plus, les spectres enregistrés en milieu aqueux diffèrent significativement de ceux enregistrés dans l'acétonitrile (**Figure 5**). Il semble donc raisonnable de conclure que le ligand apical initial est échangé avec une molécule d'ascorbate  $\text{HA}^-$ , formant le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{HA})]^+$  dans le tampon aqueux  $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$  à 1,1M.

Lorsque la concentration totale de  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$  est diminuée à 0,1 M (**Figure 9B**), la forme globale des résonances à champ faible est encore une fois similaire entre les différents complexes et semble cohérente avec la formation d'une même espèce, probablement  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{HA})]^+$ . Cependant, dans le cas des complexes initiaux de Co(III) contenant les ligands apicaux MeCN,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ , et  $\text{Br}^-$ , un signal additionnel à huit raies de très faible intensité apparaît à  $g = 2$ ,

ressemblant à celui du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{2+}$  dans MeCN (**Figure 5**). Ce signal, caractéristique d'un cobalt (II) bas spin, suggère qu'une autre espèce, possédant un état de spin différent de celui du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{HA})]^+$ , est présente en solution lorsque que la concentration du tampon  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$  est de 0,1 M. Bien que la nature exacte de cette espèce ne soit pas connue, il semble raisonnable de l'associer au complexe hexacoordiné  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .



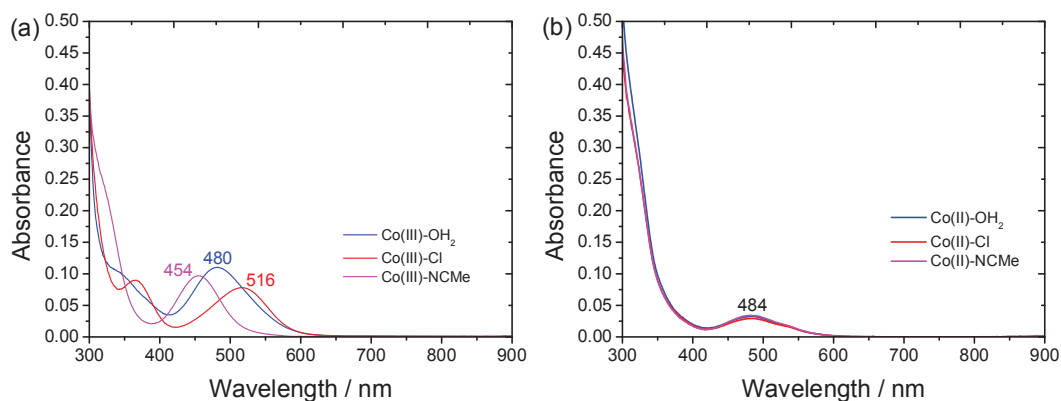
**Figure 9** : Spectres RPE en bande X de solutions aqueuses à pH = 4,0 contenant 1 mM des complexes de cobalt(II)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  en présence de : (A)  $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M)/ $\text{NaHA}$  (0,55 M) et (B)  $\text{H}_2\text{A}$  (0,05 M)/ $\text{NaHA}$  (0,05 M). Fréquence 9,63 GHz; puissance 6,5 mW; modulation de fréquence (a-e) 100 kHz; modulation d'amplitude 0,4 mT; T 8 K.

#### IV.2. Dans l'eau à pH 7,0 contenant l'électrolyte support $\text{NaNO}_3$

Pour confirmer la formation de l'espèce  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{HA})]^+$  en présence de tampon  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$  nous avons tenté de générer l'espèce  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  dans l'eau afin d'obtenir sa signature RPE, par réduction électrochimique des complexes initiaux de cobalt(III) en l'absence de tampon. Nous avons dû cependant utiliser un électrolyte support; le nitrate de sodium.

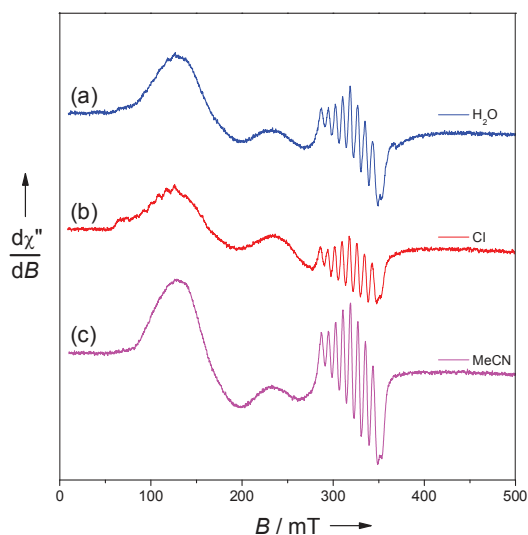
Les espèces Co(II) des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  possédant les ligands apicaux MeCN,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cl}^-$  ont ainsi été générés par électrolyses exhaustives à  $-0,26$  V vs Ag/AgCl (*i. e.*  $-0,60$  V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>) d'une solution aqueuse à pH = 7 contenant  $\text{NaNO}_3$  0,1M comme électrolyte. Les trois espèces de Co(II) obtenues présentent les mêmes signatures UV-Vis et RPE, suggérant que la même espèce est générée dans chaque cas (**Figures 10 et 11**).





**Figure 10 :** Spectres d'absorption UV-Vis de solutions 0,5 mM des complexes de Co(III) dans  $\text{H}_2\text{O}$  + 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , à  $\text{pH} = 7,0$  :  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  (bleu),  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{Cl})]^{2+}$  (rouge) et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{3+}$ , (a) avant et (b) après une électrolyse exhaustive à  $E = -0,26$  V Ag/AgCl. Trajet optique 1 cm.

Les spectres UV-Vis montrent principalement une seule transition de faible intensité dans le visible à  $\lambda = 484$  nm (**Figure 10b**). Similairement aux résultats obtenus en présence d'ascorbate, des composantes haut spin et bas spin sont observées, ces dernières étant les plus intenses (**Figure 11**). Le complexe haut spin est attribué à  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  tandis que la composante bas spin est associée au complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{NO}_3)]^{2+}$ , en accord avec la position des ligands  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_3^-$  dans la série spectrochimique.



**Figure 11 :** Spectres RPE en bande X de solutions 0,5 mM des complexes de Co(II) électrogénérés dans  $\text{H}_2\text{O}$  + 0,1 M  $\text{NaNO}_3$ , à  $\text{pH} = 7,0$  à partir des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (a),  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{Cl})]^{2+}$  (b) et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]^{3+}$  (c); Fréquence 9,63 GHz; puissance 6,5 mW; modulation de fréquence 100 kHz; modulation d'amplitude 0,4 mT; T 8 K.

En résumé, les données spectroscopiques et électrochimiques révèlent que les ligands monodentates anioniques apicaux des complexes  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{N}_3^-, \text{NCS}^-$ )

demeurent coordonnés au centre métallique Co au degré d'oxydation Co(III) et Co(II) dans l'acétonitrile. La faible stabilité des complexes Co(I) dans ce solvant ne nous permet pas d'établir sans ambiguïté leur structure géométrique, bien que la similarité des spectres UV-Vis des différents dérivés suggère que le ligand apical n'est pas maintenu dans la sphère de coordination à l'état Co<sup>I</sup>.

En revanche, en solution aqueuse à pH 4,0, le ligand apical demeure dans la sphère de coordination au degré d'oxydation Co(III), tandis qu'en présence de tampon H<sub>2</sub>A/HA<sup>-</sup>, la réduction par l'ascorbate en Co(II) entraîne un échange de ligand avec l'anion ascorbate pour générer le complexe [Co<sup>II</sup>(N4Py)(HA)]<sup>+</sup>.

## V Production d'hydrogène photocatalytique en milieu aqueux

Wang et coll.<sup>2</sup> ont publié l'activité photocatalytique pour la production d'H<sub>2</sub> dans l'eau des complexes [Co<sup>III</sup>(N4Py)(X)]<sup>n+</sup> (X = Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sub>2</sub>), en association avec le complexe [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (**Ru**) en tant que photosensibilisateur moléculaire, et en présence de NaHA/H<sub>2</sub>A comme donneur d'électron sacrificiel. Les concentrations optimales des différents composants pour la production d'H<sub>2</sub> se sont avérées être; **Ru** à 100 μM, catalyseur de cobalt à 50 μM, et NaHA/H<sub>2</sub>A à une concentration totale de 0,1 M (pH 4,0). Les activités photocatalytiques de ces complexes ont également été rapportées pour être fortement dépendantes de la nature du ligand apical monodentate, avec la meilleure activité observée pour le dérivé chloro (TON<sub>Cat</sub> = 13,5 vs 9,5 pour le complexe triflate et aquo, et 2,5 pour le complexe nitrato). L'ajout de NaCl (0,3 M) augmente les valeurs de TON<sub>Cat</sub> d'un facteur deux pour les complexes chloro, aquo et triflate tandis que le complexe nitrato demeure quasiment inactif (TON<sub>Cat</sub> = 2,8). Il a été également suggéré par ces auteurs que le comportement catalytique serait révélateur de la non-dissociation du ligand apical au cours de la catalyse. Selon eux, la formation de l'espèce Co(III) hydrure responsable de la libération d'H<sub>2</sub> s'effectuerait suite à la dissociation, puis la protonation d'une pyridine du ligand N4Py au cours de la catalyse.

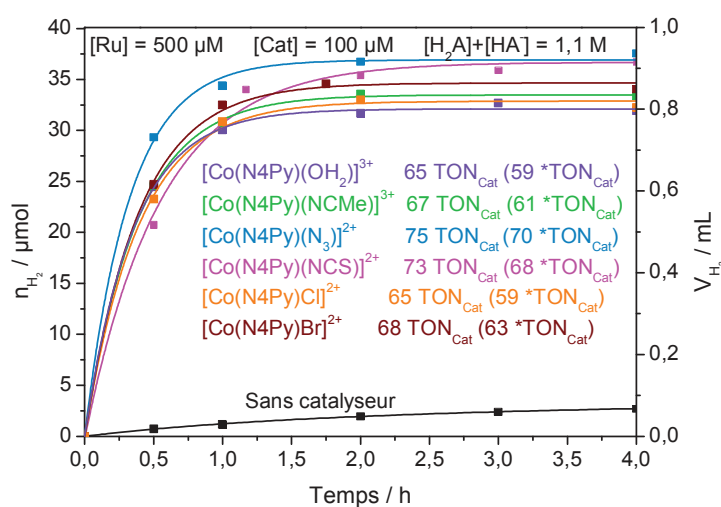
En parallèle de ces travaux, nous avons étudié les activités photocatalytiques de la série de complexes de cobalt [Co<sup>III</sup>(N4Py)(X)]<sup>n+</sup> (X = MeCN, OH<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, et NCS<sup>-</sup>) qui diffèrent par la nature du ligand axial de ceux utilisés par Wang et coll, excepté les complexes chloro et aquo.

Les six complexes ont été testés sous irradiation visible (400–700 nm, 250 mW) et 298 K, à la fois dans les conditions de Wang et celles utilisées antérieurement au laboratoire pour les catalyseurs de rhodium [Rh<sup>III</sup>(dmbpy)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+19</sup> et de cobalt [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+7</sup>, à savoir, **Ru** (500 μM), [Co<sup>III</sup>(N4Py)(X)]<sup>n+</sup> (100 μM) en présence de NaHA/H<sub>2</sub>A (concentration totale 1,1 M).<sup>7</sup> Les résultats sont compilés dans le **Tableau 3**. L'activité catalytique du complexe [Co<sup>III</sup>(N4Py)(OH)]<sup>n+</sup> n'a pas été étudiée, dans la mesure où la dissolution de ce composé dans l'eau à pH = 4,0 conduit à la génération spontanée du dérivé aquo par protonation du ligand hydroxo. Le pH des solutions aqueuses a été ajusté par variation de la concentration relative de NaHA et H<sub>2</sub>A (voir Partie expérimentale III.1.a, Tableau S5).<sup>19</sup> A pH 4,0, les concentrations de NaHA et H<sub>2</sub>A sont

équimolaires. L'hydrogène produit a été suivi en temps réel et quantifié par analyse CPG du volume mort du mélange gazeux puis utilisé pour calculer les valeurs de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $\text{TOF}_{\text{Cat}}$ .<sup>7</sup>

Comme observé par Wang et coll., l'activité maximale pour la production d' $\text{H}_2$  est obtenue à  $\text{pH} = 4,0$ . Alors que des expériences de contrôle à ce  $\text{pH}$  en l'absence de **Ru** ou de  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  n'ont pas produit une quantité mesurable d' $\text{H}_2$ , la production d'une faible quantité d' $\text{H}_2$  a été détectée dans des solutions contenant **Ru** et  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  en l'absence de complexe de cobalt, en accord avec de précédentes observations.<sup>7,19,20</sup> Cette quantité d'hydrogène a été systématiquement soustraite à la production totale d' $\text{H}_2$  pour calculer les valeurs corrigées de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $V_{\text{H}_2}$  (notées  $^*\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $^*V_{\text{H}_2}$  respectivement) dans chaque expérience (**Tableau 3**). La possibilité de formation de colloïdes de cobalt, générés par décomposition du catalyseur, et agissant en tant qu'espèce catalytique, fut écartée par des expériences d'empoisonnement au mercure. Ce dernier est connu pour former un amalgame avec les métaux colloïdaux ou s'adsorbe sur les nanoparticules métalliques, inhibant l'activité de ces espèces.<sup>21</sup> L'empoisonnement au mercure a déjà été rapporté dans le cas de particules de cobalt.<sup>22</sup> La formation de tels colloïdes fut également écartée par Wang et coll. grâce à des expériences de contrôle par dispersion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) et spectroscopie d'absorption UV-visible. De plus, si nous substituons les catalyseurs de cobalt par  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ , une quantité d' $\text{H}_2$  plus faible est produite qu'avec la solution contenant seulement **Ru** et  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ , ce qui montre qu'il n'y a pas de contribution d'un simple sel de cobalt à l'activité photocatalytique de production d' $\text{H}_2$ . Finalement, l'absence de période d'induction dans nos expériences indique également que la formation de colloïdes n'est pas impliquée dans la génération d' $\text{H}_2$ .

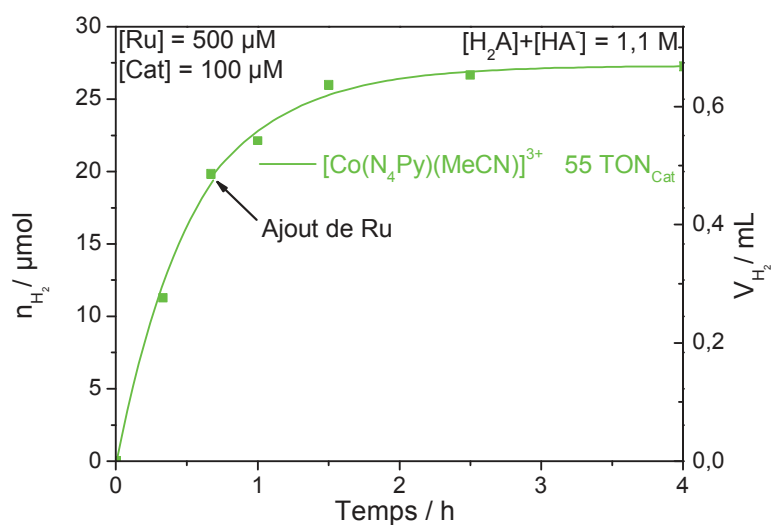
La **Figure 12** présente les courbes de production d'hydrogène en fonction du temps pour les complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  à la concentration de  $100 \mu\text{M}$ , avec **Ru** à  $500 \mu\text{M}$ , et  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  ( $1,1 \text{ M}$  de concentration totale).



**Figure 12** : Production photocatalytique d' $\text{H}_2$  (en termes de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$ ,  $^*\text{TON}_{\text{Cat}}$ ,  $n_{\text{H}_2}$ , et  $V_{\text{H}_2}$ ) en fonction du temps d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de  $\text{H}_2\text{A}$  ( $0,55 \text{ M}$ )/ $\text{NaHA}$  ( $0,55 \text{ M}$ ) à  $\text{pH} = 4,0$  sous irradiation visible ( $\lambda = 400\text{-}700 \text{ nm}$ ), contenant **Ru** ( $500 \mu\text{M}$ ) et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  ( $100 \mu\text{M}$ ).

Tous les catalyseurs montrent une production d' $H_2$  modérée et très similaire, avec des valeurs de  $*TON_{Cat}$  comprises entre 59 et 70. Les différences observées se situent dans la marge d'erreur de ces expériences. Nos résultats confirment donc que, quelque soit le complexe initial utilisé, l'espèce  $[Co^{II}(N_4Py)(HA)]^+$  formée par la réduction du complexe initial par  $HA^-$ , est responsable de l'activité catalytique dans chaque cas. Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Wang et remettent en question le mécanisme qu'ils ont proposé pour ce système dans lequel le catalyseur de cobalt conserve le ligand apical monodentate (*i.e.* ligand X) au cours de la catalyse.

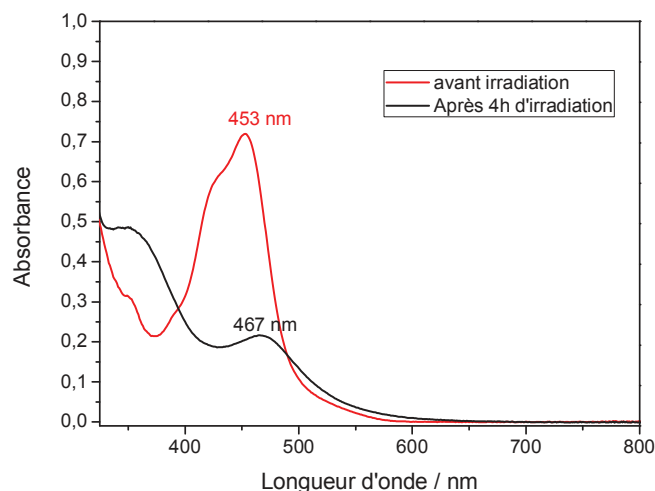
Si l'on examine l'allure des courbes de production d' $H_2$ , la génération d'hydrogène est rapide au cours des 30 premières minutes et atteint un plateau après environ 1h de photolyse (**Figure 12**). L'arrêt de l'activité photocatalytique peut être attribué à la décomposition à la fois du catalyseur et du photosensibilisateur, bien que le catalyseur de cobalt semble se décomposer plus rapidement que le complexe de **Ru** sous ces conditions. En effet, l'addition de photosensibilisateur **Ru** dans le milieu réactionnel après 40 minutes d'irradiation ne modifie pas la production d' $H_2$ , ce qui indique clairement que la décomposition du catalyseur est plus rapide que celle du photosensibilisateur (**Figure 13**).



**Figure 13** : Production photocatalytique d' $H_2$  (en termes de  $TON_{Cat}$ ,  $n_{H_2}$ , et  $V_{H_2}$ ) en fonction du temps d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de  $H_2A$  (0,55 M)/ $NaHA$  (0,55 M) à  $pH = 4,0$  sous irradiation visible ( $\lambda = 400-700 \text{ nm}$ ), contenant **Ru** (500  $\mu\text{M}$ ) et  $[Co(N_4Py)(MeCN)]^{3+}$  (100  $\mu\text{M}$ ), suivie par l'ajout de 200  $\mu\text{L}$  d'une solution de **Ru** ( $1,25 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) après 40 min d'irradiation.

Des spectres UV-Visible des solutions photocatalytiques enregistrés au début et à la fin de la catalyse mettent également en évidence la décomposition du photosensibilisateur. En effet, le spectre en fin de photocatalyse possède de nouvelles bandes à 467 et 350 nm (**Figure 14**). Ce changement d'absorption est dû à la faible stabilité de la forme réduite,  $[Ru^{II}(bpy^{\bullet-})(bpy)_2]^+$  **Ru<sup>I</sup>**, généré par quenching réducteur de l'état excité  $[Ru^{III}(bpy^{\bullet-})(bpy)_2]^{2+}$ , noté **Ru<sup>\*</sup>**, par  $HA^-$ , qui libère facilement un ligand bpy en milieu aqueux acide.<sup>23</sup> Il a été récemment démontré comme dans des systèmes similaires par Zhao et coll.,<sup>24</sup> et Chang et coll.<sup>25</sup> que le produit de décomposition

majoritaire de **Ru** serait le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{X})]^{2+}$ , dans lequel le ligand bpy a été remplacé par un ligand anionique, l'ascorbate ou l'acétate plutôt que des molécules d'eau du solvant.



**Figure 14 :** Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de  $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M)/ $\text{NaHA}$  (0,55 M) à  $\text{pH} = 4,0$  sous irradiation visible ( $\lambda = 400\text{-}700$  nm) contenant **Ru** (500  $\mu\text{M}$ ), et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  (100  $\mu\text{M}$ ) avant et après 4 h d'irradiation (trajet optique 1 mm).

La comparaison des activités photocatalytiques des complexes  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  avec ceux de cobalt et de rhodium précédemment étudiés dans les mêmes conditions expérimentales dans notre groupe montre que l'efficacité de la série de  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  est très inférieure à celles des complexes  $[\text{Co}(\text{CR}14)(\text{Cl})_2]^+$  ( $*\text{TON}_{\text{Cat}} = 820$ ) et  $[\text{Rh}(\text{dmbpy})_2(\text{Cl})_2]^+$  ( $*\text{TON}_{\text{Cat}} = 240$ ) mais demeure supérieure à celle des complexes  $[\text{Co}\{\text{(DO)}(\text{DOH})\text{pn}\}(\text{Br})_2]$  et  $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$  qui sont quasiment inactifs (**Tableau 3**). La modeste efficacité catalytique des complexes  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  peut être reliée à la faible stabilité de l'espèce  $\text{Co}(\text{I})$ ,  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{N}_4\text{Py})]^{n+}$ , comparée à celle du complexe  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR})(\text{MeCN})]^+$  (stable plusieurs semaines dans  $\text{MeCN}$ )<sup>7</sup> et  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dmbpy})_2]^+$  (temps de demi-vie d'environ 40 min dans  $\text{MeCN}$ ).<sup>19</sup> De plus, les valeurs de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  observées pour la famille des complexes  $[\text{Co}(\text{N}_4\text{Py})(\text{X})]^{n+}$  sont bien inférieures à celles obtenues pour d'autres complexes de cobalt polypyridiniques, tel que  $[\text{Co}(\text{DPA-bpy})(\text{OH}_2)_2]^{3+}$ ,<sup>24</sup>  $[\text{Co}(\text{TPY-OH})\text{Br}]^+$ ,<sup>26</sup>  $[\text{Co}(\text{bpyPY2Me})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{OTf})]^+$ ,<sup>25</sup> et  $[\text{Co}(\text{bpma})(\text{Cl})_2]^{2+}$ ,<sup>17</sup> qui atteignent des  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  de l'ordre du millier (voir Chapitre I, paragraphe IV). Cependant, ces systèmes utilisent de très faibles concentrations de catalyseur ( $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  M) et un ratio PS/Cat élevé (jusqu'à 5000 pour  $[\text{Co}(\text{TPY-OH})\text{Br}]^+$ ). Sous ces conditions, bien que les valeurs de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  obtenues soient très élevées, le volume d' $\text{H}_2$  généré est faible. De plus, dans ces études, les valeurs de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  n'ont jamais été corrigées par la quantité d' $\text{H}_2$  produite par le **Ru** en présence de  $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ .

**Tableau 3 :** Activités photocatalytiques de production d'H<sub>2</sub> des catalyseurs [Co<sup>III</sup>(N<sub>4</sub>Py)(X)]<sup>n+</sup> en termes de TON<sub>Cat</sub> et V<sub>H<sub>2</sub></sub> et comparaison avec des catalyseurs déjà publiés dans notre groupe sous des conditions expérimentales similaires.<sup>a</sup>

Catalyseur (conc)	[Ru]	Ratio Ru/Cat	NaHA /H <sub>2</sub> A mol L <sup>-1</sup>	TON <sub>Cat</sub> <sup>a</sup> (*TON <sub>Cat</sub> ) <sup>b</sup>	V <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>a</sup> (*V <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sup>b</sup> mL	Temps Irrad. <sup>c</sup>
<b>Blanc</b>	500 μM	-	1,1	-	0,066	4 h
[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> (100 μM)	500 μM	-	1,1	-	0,037	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(OH <sub>2</sub> ) <sup>3+</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	65 (59)	0,783 (0,717)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(NCMe)] <sup>3+</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	67 (61)	0,819 (0,753)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(Cl)] <sup>2+</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	65 (59)	0,791 (0,725)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(Br)] <sup>2+</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	68 (63)	0,835 (0,769)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(N <sub>3</sub> ) <sup>2+</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	75 (70)	0,919 (0,853)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(NCS)] <sup>2+</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	73 (68)	0,900 (0,834)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(OH <sub>2</sub> ) <sup>3+</sup> (50 μM)	500 μM	10/1	1,1	85 (72)	0,508 (0,442)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(OH <sub>2</sub> ) <sup>3+</sup> (10 μM)	500 μM	50/1	1,1	240 (185)	0,292 (0,226)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(OH <sub>2</sub> ) <sup>3+</sup> (5 μM)	500 μM	100/1	1,1	341 (233)	0,209 (0,143)	4 h
<b>Blanc</b>	100 μM	-	0,1	-	0,017	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(OH <sub>2</sub> ) <sup>3+</sup> (50 μM)	100 μM	2/1	0,1	59 (56)	0,363 (0,346)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(OH <sub>2</sub> ) <sup>3+d</sup> (50 μM)	100 μM	2/1	0,1	65 (62)	0,395 (0,378)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(OH <sub>2</sub> ) <sup>3+e</sup> (50 μM)	100 μM	2/1	0,1	0	0	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(Cl)] <sup>2+</sup> (50 μM)	100 μM	2/1	0,1	63 (60)	0,385 (0,368)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(Cl)] <sup>2+d</sup> (50 μM)	100 μM	2/1	0,1	63 (60)	0,388 (0,371)	4 h
[Co(N <sub>4</sub> Py)(N <sub>3</sub> ) <sup>2+</sup> (50 μM)	100 μM	2/1	0,1	60 (57)	0,369 (0,352)	4 h
<b>Blanc</b>	500 μM	-	1,1	-	0,100	21 h
[Co(CR14)(Cl) <sub>2</sub> ] <sup>+7</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	828 (820)	10,15 (10,05)	21 h
[Co{(DO)(DOH)pn}Br <sub>2</sub> ] <sup>7</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	12 (4)	0,150 (0,050)	21 h
[Co(dmbpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+7</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	15 (7)	0,180 (0,080)	21 h
[Rh(dmbpy) <sub>2</sub> (Cl <sub>2</sub> ) <sup>+19</sup> (100 μM)	500 μM	5/1	1,1	240 (236)	2,940 (2,891)	21 h

<sup>a</sup> Les expériences ont été réalisées à 25 °C dans l'eau (5 mL) à pH = 4,0 avec le PS [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, en présence de H<sub>2</sub>A/NaHA et d'un catalyseur à différentes concentrations sous irradiation visible (λ = 400-700nm). TON<sub>Cat</sub> et TOF<sub>Cat</sub> sont respectivement le nombre de cycle catalytique (turnover number) maximal et sa fréquence initiale (TOF<sub>Cat</sub> = TON<sub>Cat</sub> h<sup>-1</sup>) par molécule de catalyseur obtenue par le système jusqu'à arrêt de la production et V<sub>H<sub>2</sub></sub> le volume d'H<sub>2</sub> correspondant.

<sup>b</sup> \*TON<sub>Cat</sub>, \*TOF<sub>Cat</sub> et \*V<sub>H<sub>2</sub></sub> représentent les valeurs corrigées de TON<sub>Cat</sub>, TOF<sub>Cat</sub> et V<sub>H<sub>2</sub></sub>, respectivement, obtenus après soustraction de la production d'H<sub>2</sub> du système sans catalyseur.

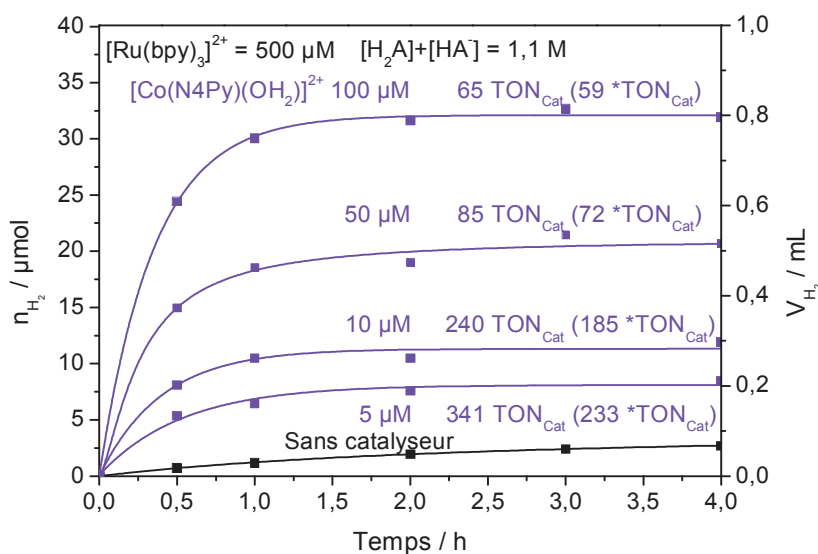
<sup>c</sup> Temps irrad. durée d'irradiation après laquelle la production d'H<sub>2</sub> cesse.

<sup>d</sup> Dans cette expérience, 0,3M de NaCl a été ajouté.

<sup>e</sup> Dans cette expérience, 0,3M de NaNO<sub>3</sub> a été ajouté.

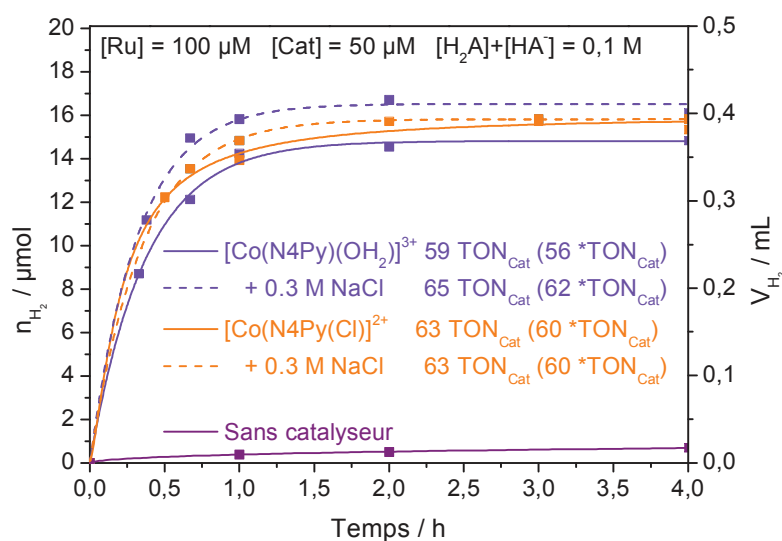
Les performances de production d'H<sub>2</sub> de [Co(N<sub>4</sub>Py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> ont également été évaluées à de plus faibles concentrations en catalyseur (< 100 μM) tout en maintenant la concentration de Ru à 500 μM. Nous observons une tendance similaire à celles des catalyseurs de cobalt polypyridiniques mentionnés plus haut, à savoir des valeurs de \*TON<sub>Cat</sub> qui augmentent lorsque la concentration de catalyseur diminue, atteignant 185 et 233 \*TON<sub>Cat</sub> pour des concentrations en catalyseur respectives de 10 μM et 5 μM (**Figure 15**).





**Figure 15 :** Activité photocatalytique de production d' $H_2$  (en termes de  $TON_{Cat}$ ,  $*TON_{Cat}$ ,  $n_{H_2}$ ,  $V_{H_2}$ ) en fonction du temps d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de  $H_2A$  (0,55 M)/NaHA (0,55 M) à pH = 4,0 sous irradiation visible ( $\lambda = 400-700$  nm) contenant **Ru** (500  $\mu M$ ) et  $[Co^{III}(N_4Py)(OH_2)]^{3+}$  à différentes concentrations.

Les propriétés catalytiques des complexes  $[Co(N_4Py)(H_2O)]^{3+}$  et  $[Co(N_4Py)(Cl)]^{2+}$  ont été également évaluées dans les conditions expérimentales optimisées par Wang. Avec des concentrations de PS et de catalyseur respectives de 100 et 50  $\mu M$ , et une concentration totale de  $H_2A/NaHA$  de 0,1 M, des valeurs de  $*TON_{Cat}$  de 56 et 60 ont été obtenues avec  $[Co(N_4Py)(H_2O)]^{3+}$  et  $[Co(N_4Py)(Cl)]^{2+}$ , respectivement (**Figure 16**). Ces valeurs sont proches de celles obtenues sous les conditions photocatalytiques plus concentrées en **PS** et **Cat** (**Figure 12**). Une fois encore, contrairement à ce qui a été précédemment publié, les complexes  $[Co(N_4Py)(H_2O)]^{3+}$  et  $[Co(N_4Py)(Cl)]^{2+}$  montrent la même activité photocatalytique à  $\pm 6 *TON_{Cat}$ . C'est une preuve supplémentaire de la dissociation du ligand monodentate de la sphère de coordination de  $[Co(N_4Py)(X)]^{n+}$  durant la catalyse. Cette conclusion est renforcée par le fait que l'addition de NaCl (0,3 M) au système **Ru**/ $[Co(N_4Py)(X)]^{n+}/H_2A/NaHA$  n'améliore pas l'activité photocatalytique (**Figure 16**), contrairement, une nouvelle fois, à ce qui a été rapporté par Wang et coll.



**Figure 16 :** Activité photocatalytique de production d' $H_2$  (en termes de  $TON_{Cat}$ ,  $*TON_{Cat}$ ,  $n_{H_2}$ ,  $V_{H_2}$ ), de solutions désoxygénées (5 mL) de  $H_2A$  (0,55 M)/NaHA (0,55 M) à pH = 4,0 sous irradiation visible ( $\lambda = 400-700$  nm) contenant, **Ru** (100  $\mu M$ ) et (violet)  $[Co^{III}(N4Py)(H_2O)]^{3+}$  (50  $\mu M$ ) ou (orange)  $[Co^{III}(N4Py)(Cl)]^{2+}$  (50  $\mu M$ ). En présence (ligne pointillée) ou absence (ligne pleine) de NaCl (0,3 M).

L'ajout de ce sel augmente la force ionique de la solution, et peut par conséquent accélérer le transfert électronique entre les différents composants, et de ce fait améliorer légèrement l'activité photocatalytique du système.<sup>27</sup> L'étude du mécanisme de génération photocatalytique du système **Ru**/ $[Co(N4Py)(X)]^{n+}$ / $H_2A$ /NaHA sera discutée dans le prochain paragraphe.

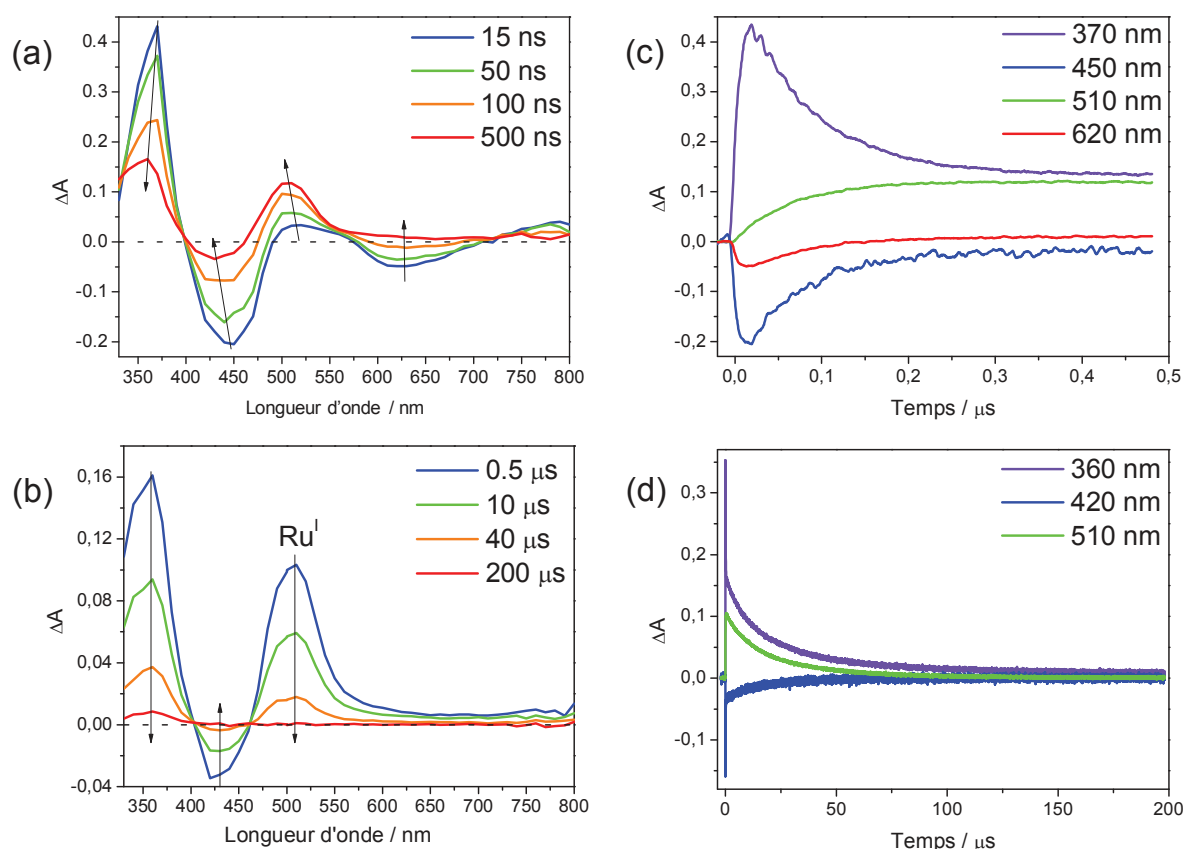
## VI Etude mécanistique du système

### $[Ru(bpy)_3]^{2+}/[Co(N4Py)(X)]^{n+}/H_2A/NaHA$ par spectroscopie d'absorption transitoire.

Afin d'identifier les premières étapes du cycle photocatalytique conduisant à la formation d'hydrogène par le système **Ru**/ $[Co(N4Py)(X)]^{n+}$ / $H_2A$ /NaHA, des expériences de spectroscopie d'absorption transitoire ont été réalisées en milieu aqueux. Les spectres d'absorption transitoires de solutions aqueuses contenant **Ru** (100  $\mu M$ ) et  $H_2A$  (0,55 M)/NaHA (0,55 M) à pH = 4,0 ont été enregistrés après excitation par un laser à 455 nm, en absence<sup>28</sup> ou en présence du catalyseur de cobalt  $[Co^{III}(N4Py)(H_2O)]^{3+}$  (200  $\mu M$ ) (**Figure 17**). La formation d'une espèce unique (*i.e.*  $[Co^{II}(N4Py)(HA)]^+$ ), ayant été démontrée en milieu aqueux en présence du couple  $H_2A$  (0,55 M)/NaHA (0,55 M), et ce quel que soit le complexe utilisé initialement (*vide supra*), notre étude a donc été limitée au complexe  $[Co^{III}(N4Py)(OH_2)]^{3+}$ .

L'étape initiale du processus catalytique a été identifiée comme étant le piégeage réducteur de l'état excité du PS,  $[Ru^{III}(bpy)_2(bpy^{\cdot-})]^{2+}$  (noté **Ru\*** ou **PS\***) par  $HA^-$ , formant l'état réduit  $[Ru^{II}(bpy)_2(bpy^{\cdot-})]^+$  (noté **Ru<sup>I</sup>** ou **PS<sup>I</sup>**) et le radical  $HA^{\cdot}$ .





**Figure 17** : Spectres d'absorption transitoire (a, b) et déclin de l'absorption à différentes longueurs d'ondes ( $\lambda$ ) (c, d) après excitation laser ( $\lambda = 455$  nm) d'une solution aqueuse désoxygénée de  $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M)/ $\text{NaHA}$  (0,55 M) à  $\text{pH} = 4,0$  contenant  $\text{Ru}$  ( $1 \times 10^{-4}$  M) et  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  ( $2 \times 10^{-4}$  M) (trajet optique = 1 cm) à l'échelle de temps 15–500 ns (a, c) et 0,5–200  $\mu\text{s}$  (b, d).

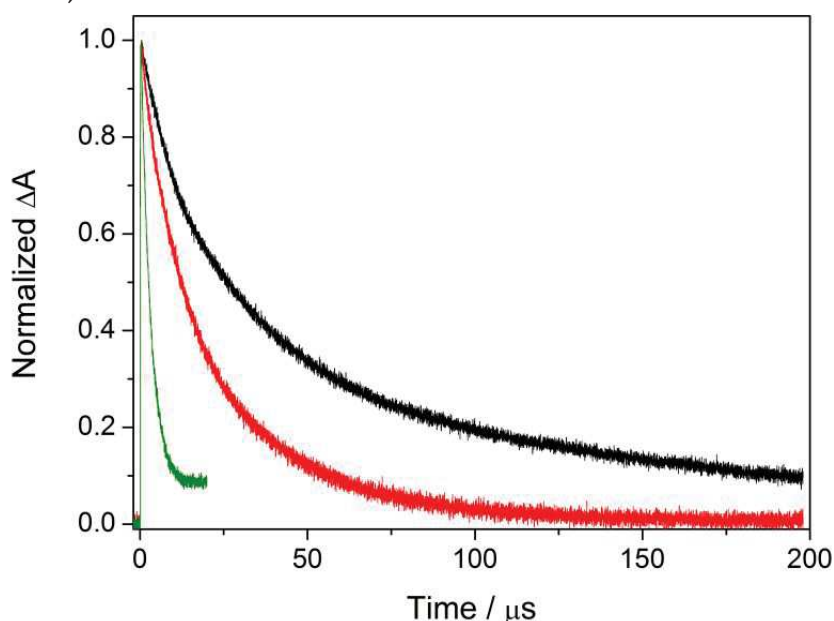
L'évolution de l'espèce  $\text{Ru}^*$  peut être suivie dans l'échelle de temps 15–500 ns *via* trois bandes centrées à 620, 450 et 370 nm correspondant respectivement à la réémission de  $\text{Ru}^*$ , le blanchiment de la bande d'absorption MLCT de l'état fondamental du  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , et l'absorption du radical anion  $\text{bpy}^{\cdot-}$  de l'état excité (**Figure 17a**). La disparition de  $\text{Ru}^*$  peut être fittée par une fonction mono-exponentielle dont la constante de temps calculée s'élève à 70 ns en l'absence de catalyseur et 66 ns en présence de ce dernier. La faible influence du catalyseur sur cette constante de temps confirme que le piégeage réducteur est bien le principal processus mis en jeu lors la première étape du cycle catalytique, comme suggéré auparavant par Wang et coll. L'apparition de l'espèce réduite  $\text{Ru}^{\text{I}}$  peut être suivie grâce à sa signature spectrale à 510 nm qui apparaît de façon concomitante à la disparition de l'état excité  $\text{Ru}^*$  avec une cinétique de pseudo premier ordre. En considérant la concentration de  $\text{HA}^-$  (0,55 M) ainsi que la durée de vie de  $\text{Ru}^*$  (595 ns à  $\text{pH} = 4,0$ ), nous avons pu estimer la constante de transfert électronique bi-moléculaire entre  $\text{Ru}^*$  et  $\text{HA}^-$  à  $2,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  en présence de catalyseur et à  $2,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  en son absence. Le rendement quantique de formation de  $\text{Ru}^{\text{I}}$  a été déterminé à environ 25% (pour plus d'informations, voir Chapitre III paragraphe VI). Des valeurs cinétiques similaires ont déjà été obtenues avec des

systèmes photocatalytiques semblables utilisant  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  en association avec des catalyseurs de cobalt<sup>7,17,25,28-30</sup> ou de rhodium<sup>19,31,32</sup> en milieu aqueux.

Par la suite, nous avons pu également évaluer la cinétique de transfert d'électron entre l'état réduit  $\text{Ru}^{\text{I}}$  du photosensibilisateur et le catalyseur de  $\text{Co}(\text{II})$  grâce au suivi de la disparition de cette bande d'absorption à 510 nm (**Figure 17b,d**).

En l'absence de catalyseur, la disparition de  $\text{Ru}^{\text{I}}$  suit une cinétique du second ordre, et est le résultat d'une recombinaison des charges avec les différentes formes oxydées de l'ascorbate, *i.e.* le radical neutre  $\text{HA}^\bullet$ , le radical anion  $\text{A}^{\bullet-}$  et l'acide déhydroascorbique  $\text{A}$ ,<sup>20,30,33-35</sup>. Ceci peut être rationalisé en considérant que l'espèce  $\text{HA}^\bullet$ , qui est générée à partir de la réduction de  $\text{HA}^-$  par  $\text{Ru}^{\text{I}}$ , est l'espèce limitante, et que sa concentration est égale à celle de  $\text{Ru}^{\text{I}}$ . Cela conduit à cette cinétique de pseudo second ordre, dont la constante correspondante est  $3,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , en prenant en compte le coefficient d'extinction de  $\text{Ru}^{\text{I}}$  ( $\epsilon = 15000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).<sup>28,36</sup>

En présence de catalyseur de cobalt, la décroissance de  $\text{Ru}^{\text{I}}$  est significativement plus rapide, indiquant l'occurrence d'un processus compétitif, tel qu'un transfert d'électron vers le catalyseur (**Figure 18**).



**Figure 18** : Déclin de l'absorption à 510 nm après excitation laser à 455 nm de solutions aqueuses désoxygénées de  $\text{H}_2\text{A}$  (0,05 M)/ $\text{NaHA}$  (0,05 M) à  $\text{pH} = 4,0$  (trajet optique 1 cm) contenant  $\text{Ru}$  (100  $\mu\text{M}$ ) en absence de catalyseur (noir), en présence de  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (240  $\mu\text{M}$ ) (rouge), et en présence de  $[\text{Co}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (240  $\mu\text{M}$ ) (vert).

En tenant compte de la concentration de  $\text{Ru}^{\text{I}}$  calculée (voir Chapitre III), de  $9 \times 10^{-6} \text{ M}$ , ainsi que de celle, considérablement plus élevée, du catalyseur ( $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), ce processus devrait suivre une cinétique pseudo premier ordre.<sup>28</sup> Cependant la décroissance expérimentale du  $\text{Ru}^{\text{I}}$  peut être fittée seulement en utilisant une fonction bi-exponentielle, obtenant des valeurs de temps de 9  $\mu\text{s}$  (46%) et 32  $\mu\text{s}$  (54%). Ce caractère bi exponentiel implique que la réaction avec le catalyseur n'est pas suffisamment rapide pour prédominer dans le mécanisme, et qu'il y a compétition avec la recombinaison des charges avec les formes oxydées de l'ascorbate. De ce fait, deux processus doivent être pris en compte pour le déclin du  $\text{Ru}^{\text{I}}$ : une réaction du second ordre,

la réaction de recombinaison avec  $\text{HA}^\bullet$  (supposé être à la même concentration que  $\text{Ru}^{\text{I}}$ ), et une de pseudo premier ordre avec le catalyseur de cobalt (dont la concentration est plus de 20 fois supérieure à celle du  $\text{Ru}^{\text{I}}$ ). De ce fait, déterminer la constante de temps d'un tel système est complexe et demande de connaître les concentrations finales des produits de réaction. Malheureusement, la faible concentration des produits et leur faible absorption dans le visible ne permet pas de déterminer avec précision la constante de temps pour la réduction du catalyseur. Cependant, la comparaison de la constante de vitesse de la décroissance du  $\text{Ru}^{\text{I}}$  en présence du catalyseur  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  avec celle obtenue avec le catalyseur  $[\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$  (voir **Figure 18** et Chapitre III partie VI) permet d'estimer très grossièrement que ce processus est légèrement plus élevé qu'en l'absence du catalyseur, et inférieur à  $10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . La constante de temps de ce processus est donc largement inférieure à celles, essentiellement limitées par la diffusion, rapportées entre  $[\text{Ru}^{\text{I}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\bullet-})]^+$  ( $\text{Ru}^{\text{I}}$ ) et d'autres catalyseurs  $[\text{Co}(\text{bpma})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  ( $1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ),<sup>17</sup>  $[\text{Co}(\text{bpyPY2Me})(\text{MeCN})(\text{OTf})]^+$  ( $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ),<sup>25</sup>  $[\text{Co}(\text{DPA-bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  ( $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ),<sup>30</sup>  $[\text{Co}(\text{PY5}(\text{OMe})_2)(\text{Cl})]^+$  ( $5,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ),<sup>29</sup> et  $[\text{Co}(\text{NMeTPyP})]^{4+}$  ( $2,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ),<sup>37</sup> dans des systèmes similaires. Outre la faible stabilité de l'espèce  $\text{Co}(\text{I})$  dans  $\text{MeCN}$ , cette réduction relativement lente du catalyseur par  $\text{Ru}^{\text{I}}$  peut également expliquer l'activité modérée observée pour le système  $\text{Ru}/[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}/\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ .

## VII Mécanisme proposé pour la génération photocatalytique de $\text{H}_2$ par le système $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}/\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$

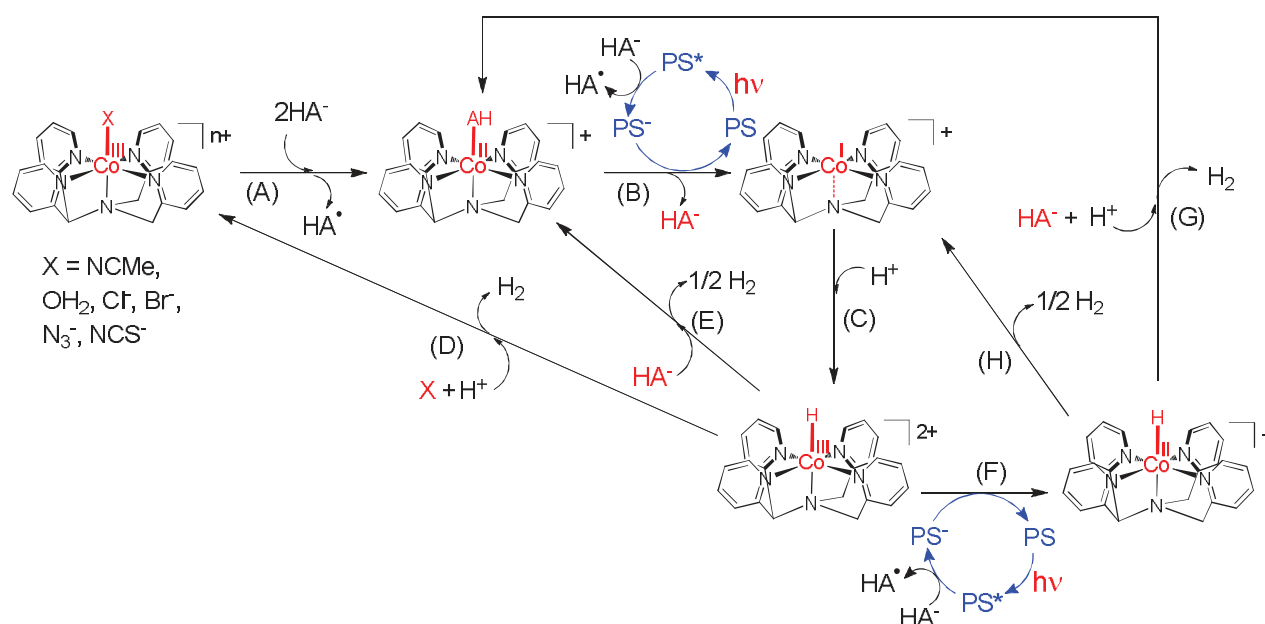
Les données électrochimiques, spectroscopiques et photophysiques nous permettent de proposer que le cycle photocatalytique débute par la réduction de l'état excité du PS,  $\text{Ru}^*$  par  $\text{HA}^-$  pour générer l'espèce réduite du PS,  $\text{Ru}^{\text{I}}$ , ainsi que le radical neutre  $\text{HA}^\bullet$  (**Schéma 3, étape B**). Il est bien connu que l'espèce  $\text{HA}^\bullet$  se déprotone facilement pour former le radical anion  $\text{A}^{\bullet-}$ , qui subit ensuite une dismutation en solution aqueuse acide pour former  $\text{HA}^-$  et l'acide déhydroascorbique,  $\text{A}$  ( voir chapitre I).<sup>38</sup> Etant donné que  $\text{A}$  est un bon accepteur d'électron, son accumulation en solution durant la photocatalyse provoque un transfert d'électron retour en réoxydant  $\text{Ru}^{\text{I}}$  en sa forme initiale,  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , empêchant la réduction du catalyseur, et de ce fait inhibant la catalyse.<sup>29,35</sup>  $\text{Ru}^{\text{I}}$  possède un potentiel de réduction suffisamment négatif pour réduire le catalyseur  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{HA})]^+$  (formé suite à la réduction de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$  par  $\text{HA}^-$  (**Schéma 3, étape A**) à l'état d'oxydation  $\text{Co}(\text{I})$  (**Schéma 3, étape B**). Cette espèce peut ensuite entrer dans le cycle catalytique de génération d' $\text{H}_2$  par addition oxydante d'un proton sur le centre métallique pour former l'hydrure  $\text{Co}(\text{III})-\text{H}$  (**Schéma 3, étape C**). Contrairement à ce qui a été proposé par Wang and coll, nos résultats suggèrent fortement que l'espèce  $\text{Co}(\text{I})$  perd son ligand apical et que le ligand  $\text{N4Py}$  demeure coordonné au métal à ce degré d'oxydation. Cette hypothèse serait en accord avec des calculs DFT effectués par Chang and coll.<sup>39</sup> sur un catalyseur de cobalt similaire,  $[\text{Co}(\text{ax-PY4PZMe}_2)(\text{OH})_2]^{2+}$ , avec un ligand pentadentate constitué de quatre unités pyridines équatoriales, suggérant que la pyridine ne se dissocie pas durant la catalyse. La première protonation du catalyseur pourrait ainsi se produire sur cette position apicale libre du centre

métallique dans l'état Co(I). L'espèce résultante hexacoordinée Co(III) hydrure  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{H})]^{2+}$  est capable ensuite de libérer  $\text{H}_2$  *via* différents mécanismes :

(i) réaction avec un second proton pour générer  $\text{H}_2$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^+$  *via* rupture hétérolytique de la liaison  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{H}$  (**Schéma 3, étape D**).

(ii) réaction avec un second  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{H})]^{2+}$  et clivage homolytique de la liaison  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{H}$  générant un demi-équivalent de  $\text{H}_2$  et deux complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{HA})]^+$  (**Schéma 3, étape E**).

(iii) réduction supplémentaire par  $\text{Ru}^{\text{I}}$  générant l'espèce plus réactive  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{H})]^+$  (**Schéma 3, étape F**) pouvant ensuite produire  $\text{H}_2$  selon un mécanisme homo- ou hétérolytique (**Schéma 3, étape G, H**).



**Schéma 2** : Mécanismes possibles proposés pour la production photocatalytique d' $\text{H}_2$  par le système  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}/\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ . **PS**, **PS\*** et **PS<sup>-</sup>** représentant  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**Ru**),  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^{2+}$  (**Ru\***) et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$  (**Ru<sup>I</sup>**) respectivement.

L'hypothèse d'une protonation du ligand N4Py pour les espèces hydrures  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{H})$  ou  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{H})$ , qui pourrait potentiellement accélérer la libération de  $\text{H}_2$ , n'est cependant pas écartée. Des calculs de DFT, déjà utilisés avec succès dans l'étude mécanistique de systèmes analogues utilisant des catalyseurs moléculaires de platine,<sup>40</sup> cobalt,<sup>15,28,41-48</sup> rhodium<sup>73</sup> et di-fer,<sup>49</sup> pourrait appuyer l'un ou l'autre mécanisme.

## VIII Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les complexes de cobalt(III)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N4Py})(\text{X})]^{n+}$ , portant le ligand pentadentate N4Py et différents ligands apicaux X (X = MeCN, H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) sont capables de catalyser la réduction des protons en  $\text{H}_2$  lorsqu'ils sont utilisés dans des systèmes photocatalytiques en milieu aqueux à pH 4,0 en présence du tampon  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$  et comme photosensibilisateur  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

Afin d'établir la nature des espèces impliquées dans la catalyse, ces complexes ainsi que leurs états réduits, Co(II) et Co(I), ont été étudiés par différentes techniques spectroscopiques et électrochimiques en solvant organique et aqueux. En milieu organique (MeCN), la réduction électrochimique des complexes conduit aux espèces Co(II) correspondantes qui conservent leur ligand apicaux X, comme montré par électrochimie et spectroscopies UV-visible et RPE. En revanche, une réduction supplémentaire, génère une unique espèce d'après la signature UV-Visible, très certainement pentacoordinée,  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{N4Py})]^+$ , qui s'avère être relativement instable dans le temps et se dégrade au cours de l'électrolyse. En milieu aqueux en présence de tampon  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ , l'ascorbate de sodium conduit à la réduction immédiate de tous les complexes et à la formation d'une espèce unique d'après les spectres UV-Visible et RPE, que nous attribuons à  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{HA})]^+$ .

Ces observations sont en accord avec le fait que tous les complexes présentent une activité catalytique similaire pour la production de  $\text{H}_2$ . Nos conclusions sont donc antagonistes avec celles de Wang et coll. pour des complexes similaires. Quoiqu'il en soit, les activités catalytiques de ces complexes sont relativement modestes en solution aqueuse, en comparaison avec certains autres catalyseurs de cobalt polypyridiniques (voir Chapitre I), bien que les valeurs de  $^*\text{TON}_{\text{Cat}}$  augmente significativement lorsque l'on augmente le ratio PS/Cat. Cette activité modeste est principalement attribuée à la faible stabilité de l'espèce Co(I), comme observé lors de nos études électrochimiques en milieu organique, ainsi que par la réduction relativement lente du catalyseur par le PS réduit lors du processus catalytique.

## Bibliographie

- (1) Lo, W. K. C.; Castillo, C. E.; Gueret, R.; Fortage, J.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Thomas, F.; McAdam, C. J.; Jameson, G. B.; McMorran, D. A.; Crowley, J. D.; Collomb, M.-N.; Blackman, A. G. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (9), 4564–4581.
- (2) Xie, J.; Zhou, Q.; Li, C.; Wang, W.; Hou, Y.; Zhang, B.; Wang, X. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, *50* (49), 6520–6522.
- (3) Lo, W. K. C.; McAdam, C. J.; Blackman, A. G.; Crowley, J. D.; McMorran, D. A. *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *426*, 183–194.
- (4) Blackman, A. G. *Encycl. Inorg. Chem.* **2006**.
- (5) Dickie, A. J.; Hockless, D. C. R.; Willis, A. C.; McKeon, J. A.; Jackson, W. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (12), 3822–3834.
- (6) Nippe, M.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; Zee, D. Z.; Olaiya, B. S.; Head-Gordon, M.; Chang, C. J.; Castellano, F. N.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (10), 3934.
- (7) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (40), 17544–17552.
- (8) Lombard, J.; Boulaouche, R.; Amilan Jose, D.; Chauvin, J.; Collomb, M. N.; Deronzier, A. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363* (1), 234–242.
- (9) Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Gorgy, K.; Leprêtre, J.-C.; Pe'caut, J. *New J. Chem.* **1999**, *23* (L), 785–790.
- (10) Baffert, C.; Chen, H.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W.; Collomb, M. N. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *506* (2), 99–105.
- (11) Queyriaux, N.; Jane, R. T.; Massin, J.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305* (ii), 3–19.
- (12) Pietrzyk, P.; Srebro, M.; Radoń, M.; Sojka, Z.; Michalak, A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (11), 2316–2324.
- (13) Vansant, E. F.; Lunsford, J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, No. 14, 830–832.
- (14) Sarapulova, G. I.; Andreev, M. V.; Safronova, L. P.; Medvedeva, A. S. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37* (12), 1688–1692.
- (15) Lewandowska-Andralojc, A.; Baine, T.; Zhao, X.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Polyansky, D. E. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (9), 4310–4321.
- (16) Lacy, D. C.; McCrory, C. C. L.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (10), 4980–4988.
- (17) Singh, W. M.; Mirmohades, M.; Jane, R. T.; White, T. a; Hammarström, L.; Thapper, A.; Lomoth, R.; Ott, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (77), 8638.
- (18) Rodenberg, A.; Oraziotti, M.; Probst, B.; Bachmann, C.; Alberto, R.; Baldrige, K. K.; Hamm, P. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (2), 646–657.
- (19) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (2), 782–792.
- (20) Chan, S.-F.; Chou, M.; Creutz, C.; Matsubara, T.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (2), 369–379.
- (21) Anton, D. R.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **1983**, *2* (6), 855–859.
- (22) Galan, B. R.; Reback, M. L.; Jain, A.; Appel, A. M.; Shaw, W. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (30), 5366–5371.
- (23) Fisher, J. R.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1984**, No. 5, 809.
- (24) Singh, W. M.; Baine, T.; Kudo, S.; Tian, S.; Ma, X. A. N.; Zhou, H.; Deyonker, N. J.; Pham, T. C.; Bollinger, J. C.; Baker, D. L.; Yan, B.; Webster, C. E.; Zhao, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (24), 5941–5944.
- (25) Khnayzer, R. S.; Thoi, V. S.; Nippe, M.; King, A. E.; Jurss, J. W.; El Roz, K. A.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Castellano, F. N. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1477–1488.
- (26) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. *Dalt. Trans.*



- 2013, 42 (2), 334–337.
- (27) Hazzard, J. T.; Rong, S.; Tollin, G. *Biochemistry* **1991**, 30 (1), 213–222.
- (28) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Hargrove, A. A.; Pécaut, J.; Sliwa, M.; Fortage, J.; Collomb, M. N. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2015**, 152, 82–94.
- (29) Deponti, E.; Luisa, A.; Natali, M.; Iengo, E.; Scandola, F. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (43), 16345–16353.
- (30) Shan, B.; Baine, T.; Ma, X. A. N.; Zhao, X.; Schmechl, R. H. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (9), 4853–4859.
- (31) Stoll, T.; Gennari, M.; Fortage, J.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Poizat, O.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53 (6), 1654–1658.
- (32) Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (3), 728–731.
- (33) Stoll, T.; Castillo, C. E.; Kayanuma, M.; Sandroni, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Collomb, M. N. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 304–305, 20–37.
- (34) Natali, M.; Argazzi, R.; Chiorboli, C.; Iengo, E.; Scandola, F. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19 (28), 9261–9271.
- (35) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Kopelent, R.; Probst, B.; Buchwalder, C.; Brandstätter, M.; Hamm, P.; Alberto, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (1), 59–64.
- (36) Hoffman, M. Z.; Simic, M. G.; Mulazzani, Q. G.; Emmi, S.; Fuochi, P. G.; Venturi, M. *Radiat. Phys. Chem.* **1978**, 12 (3–4), 111–113.
- (37) Natali, M.; Luisa, A.; Iengo, E.; Scandola, F. *Chem. Commun. (Camb).* **2014**, 50 (15), 1842–1844.
- (38) Prieto, F.; Coles, B. A.; Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (38), 7442–7447.
- (39) Jurss, J. W.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; El Roz, K. A.; Nichols, E. M.; Head-Gordon, M.; Long, J. R.; Castellano, F. N.; Chang, C. J. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (8), 4954–4972.
- (40) Ogawa, M.; Ajayakumar, G.; Masaoka, S.; Kraatz, H. B.; Sakai, K. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17 (4), 1148–1162.
- (41) Singh, W. M.; Pegram, D.; Duan, H.; Kalita, D.; Simone, P.; Emmert, G. L.; Zhao, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (7), 1653–1656.
- (42) Solis, B. H.; Hammes-Schiffer, S. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (21), 11252–11262.
- (43) Solis, B. H.; Hammes-Schiffer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (47), 19036–19039.
- (44) Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (46), 12456.
- (45) Hco, H.; Bu, P.; Bhattacharjee, A.; Chavarot-kerlidou, M.; Andreiadis, E. S.; Fontecave, M.; Field, M. J.; Artero, V. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7087–7093.
- (46) Jiang, Y. K.; Liu, J. H. *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112 (13), 2541–2546.
- (47) Bhattacharjee, A.; Andreiadis, E. S.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M.; Field, M. J.; Artero, V. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19 (45), 15166–15174.
- (48) Solis, B. H.; Yu, Y.; Hammes-Schiffer, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (12), 6994–6999.
- (49) Wright, R. J.; Zhang, W.; Yang, X.; Fasulo, M.; Tilley, T. D. *Dalt. Trans.* **2012**, 41 (1), 73–82.



# Chapitre III

---

Complexe de cobalt(III) tétraaza macrocyclique  
[Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> : étude de sa structure électronique et  
utilisation comme catalyseur en photocatalyse de  
production d'hydrogène en milieu aqueux en association  
avec le photosensibilisateur [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

---



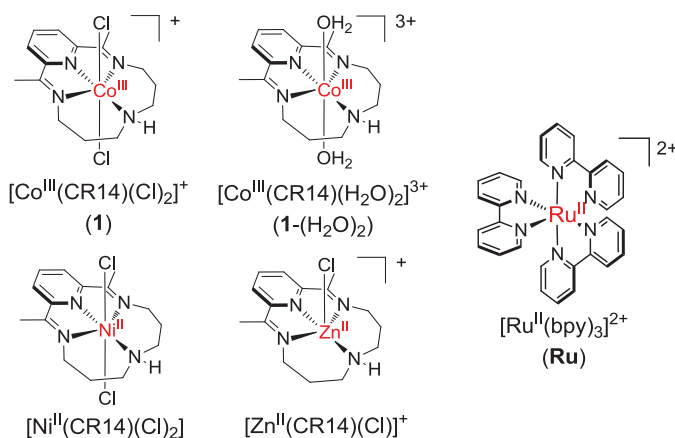
## I Introduction

Dans le premier chapitre bibliographique, nous avons souligné l'importance des catalyseurs moléculaires basés sur le cobalt dans les systèmes pour la production photo-induite de H<sub>2</sub> en milieu aqueux, avec une quarantaine de complexes publiés depuis 2012. Nous avons également évoqué la prédominance de complexes possédant une ou plusieurs pyridines et/ou bipyridines dans leur sphère de coordination et avons présenté les résultats obtenus avec l'un de ces complexes dans le précédent chapitre. Parmi les complexes à ligands macrocycliques, tel que [Co(DO)(DOH)pn(Br)<sub>2</sub>] et [Co(NMeTPyP)]<sup>4+</sup> (voir Chapitre I, Schéma 3), notre équipe a publié en 2013 le complexe de Co(III) portant un ligand tétraaza macrocyclique, [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**1**) (CR14 = 2,12-diméthyl-3,7,11,17-tetra-azabicyclo(11.3.1)-heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaène) (Schéma 1).

Ce complexe s'est avéré être un catalyseur de dégagement de H<sub>2</sub> très efficace en milieu aqueux lorsque qu'il est associé à des photosensibilisateurs comme le [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (**Ru**)<sup>1</sup> ou des nanocristaux de quantum dots du type CdTe,<sup>2</sup> en présence du tampon ascorbate de sodium (NaHA) et acide ascorbique (H<sub>2</sub>A) comme donneur d'électron sacrificiel et source de protons, respectivement. Ce complexe de cobalt avait initialement été utilisé dans les années 80 pour la réduction photocatalytique du CO<sub>2</sub> dans l'eau par Tinnemans and coll.<sup>3</sup> L'irradiation de ce complexe en présence de **Ru** et du tampon H<sub>2</sub>A/NaHA dans une solution aqueuse saturée en CO<sub>2</sub> a cependant mené à une production négligeable de CO tout en générant un large volume de H<sub>2</sub> (V<sub>H<sub>2</sub></sub> = 8,2 mL vs V<sub>CO</sub> = 0,033 mL, ratio CO/H<sub>2</sub> < 0,01). De tels complexes [Co<sup>III</sup>(CR14)(X)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> (X = halogène, H<sub>2</sub>O ou CH<sub>3</sub>CN) ont également été utilisés plus récemment par les groupes de Peters et Lau pour la génération électrocatalytique d'H<sub>2</sub> à la fois dans l'eau à pH 2 et en milieu organique (CH<sub>3</sub>CN) en présence d'acide.<sup>4,5</sup> Ces catalyseurs Co tétraaza macrocycliques sont capables de générer H<sub>2</sub> électrocatalytiquement à un potentiel de ca. -0,95 V vs ECS en milieu aqueux avec des rendements faradiques de l'ordre de 90 %. Ils sont également actifs pour la production photocatalytique d'H<sub>2</sub> en milieu mixte aqueux/organique (H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN) en association avec un photosensibilisateur d'iridium et TEOA, obtenant un TON<sub>Cat</sub> maximal de 180 à pH = 7,1.<sup>5</sup> Les études en photocatalyse de notre équipe ont mis en évidence que, sous irradiation visible (*i.e.* 400-700 nm), le système **Ru/1/NaHA** (0,55 M)/H<sub>2</sub>A (0,55 M) pouvait effectuer jusqu'à 1000 cycles catalytiques à pH 4,0 par rapport au catalyseur (*i.e.* \*TON<sub>Cat</sub>), avec un ratio photosensibilisateur/catalyseur relativement faible (10/1) et une concentration de catalyseur élevée (1 x 10<sup>-4</sup> M), produisant de ce fait une quantité significative d'H<sub>2</sub> (~12 mL pour 5 mL de solution).<sup>1</sup> Ce système photocatalytique présente également une stabilité remarquable sur le long terme, dépassant les 20 heures dans ces conditions expérimentales.

L'espèce initialement impliquée dans la catalyse est en fait le complexe [Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (*n* = 1 ou 2) généré *in situ* via une réduction à un électron de **1** par NaHA et un échange des ligands chloro avec une ou deux molécules de solvant. Une activité photocatalytique similaire a donc été obtenue à partir du dérivé aquo [Co<sup>III</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (**1**-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>). Il a été également démontré au travers d'études comparatives que le catalyseur **1** (ou **1**-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>), à la concentration de 1 x 10<sup>-4</sup> M, est quasiment quatre fois plus actif que le complexe

$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2(\text{Cl})_2]^+$ , auparavant rapporté comme étant le catalyseur de rhodium le plus efficace en solution purement aqueuse.<sup>6</sup> De plus, le complexe de cobalt diimine-dioxime  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}(\text{Br})_2]$  ( $\{(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}\} = \text{N}2,\text{N}'2\text{-propanediylbis}(2,3\text{-butanedione } 2\text{-imine } 3\text{-oxime})$ ), le dérivé de type cobaloxime le plus efficace dans l'eau, ainsi que le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$  ( $\text{dmbpy} = 4,4'\text{-diméthyl-}2,2'\text{-bipyridine}$ ) ne produisent quasiment pas d'hydrogène dans ces conditions.<sup>1</sup>



**Schéma 1** : Structures des catalyseurs de réduction des protons ainsi que du photosensibilisateur de ruthénium étudiés dans ce chapitre.

Les propriétés électrochimiques de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{X})_2]^{n+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $n = 1$  ou  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 2$ ) en solvant organique ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) sont caractérisées par trois processus de réduction réversibles à un électron.<sup>1</sup> Si le premier est clairement un processus centré sur le métal,  $\text{Co}^{\text{III}/\text{II}}$ , les deux vagues de réduction suivantes, formellement attribuées aux processus « $\text{Co}^{\text{II}/\text{I}}$ » et « $\text{Co}^{\text{I}/0}$ », peuvent correspondre soit à une réduction centrée sur le métal soit centrée sur le ligand, puisque le fragment pyridyldiimine du ligand est rédox actif et peut être potentiellement réduit deux fois. L'espèce « $\text{Co}(\text{I})$ » de **1** (ou de **1-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**) a été électrogénérée quantitativement et caractérisée par spectroscopie UV-visible par notre équipe. Cette espèce a été également récemment isolée et cristallisée en tant que  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR14})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  par le groupe de Peters, *via* une réduction chimique du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Br})_2]\text{Br}$  en milieu organique.<sup>7</sup> La structure aux rayons X a révélé une géométrie de pyramide à base carrée, avec une molécule de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en ligand axial. Cette étude expérimentale, complétée par des calculs DFT, suggère que l'état « $\text{Co}(\text{I})$ » correspond à un ion  $\text{Co}(\text{II})$  bas spin couplé anti-ferromagnétiquement à un radical anion ( $\text{CR}^{\bullet-}$ ) à l'état solide.

Par ailleurs, la grande efficacité de ces complexes de cobalt(III) tétraazamacrocyclique dans des systèmes photocatalytiques peut être corrélée à la grande stabilité de cette forme doublement réduite,  $\text{Co}(\text{I})$ .<sup>1</sup> En effet, l'activité photocatalytique de réduction des protons est initiée lorsque le centre métallique est réduit en « $\text{Co}(\text{I})$ », voire à un état plus réduit; l'espèce réduite peut ensuite subir une addition oxydante d'un proton, générant un hydrure qui constitue l'espèce clé pour le dégagement d' $\text{H}_2$ . Par ailleurs, la voltammétrie cyclique en milieu aqueux acide a mis en évidence un courant catalytique intense à un potentiel légèrement plus négatif que le couple  $\text{Co}^{\text{II}/\text{I}}$ , tandis que l'effet catalytique détecté sur la vague  $\text{Co}^{\text{II}/\text{I}}$  est moins intense. Cependant, l'interprétation des données électrochimiques de ces complexes de cobalt tétraaza macrocyclique dans l'eau n'est pas

triviale et, à partir de ces seules études, il est difficile de savoir si l'espèce triplement réduite «Co(0)» est impliquée en électro- ou photocatalyse de dégagement d'hydrogène dans l'eau puisque des processus additionnels peuvent opérer.

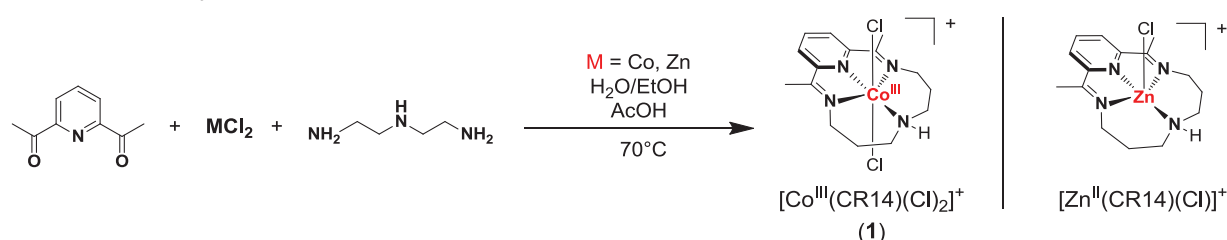
Dans ce contexte, le but des travaux présentés dans ce chapitre était d'approfondir l'étude des propriétés de ces complexes de cobalt qui représentent une classe de catalyseurs de production d'hydrogène très intéressante dans l'eau. La structure électronique du dérivé aquo **1**-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> dans son état initial et sous ses différents états réduits a été déterminée par des calculs DFT en collaboration avec le Professeur F. Thomas du DCM. Cette étude théorique a été complétée par des calculs sur le complexe analogue [Zn<sup>II</sup>(CR14)(Cl)]<sup>+</sup>, qui arbore l'ion métallique rédox-innocent Zn(II). Pour ce nouveau complexe, caractérisé par cristallographie aux RX, le processus de réduction centré sur le ligand a été en effet confirmé sans ambiguïté par une étude électrochimique et spectroscopique dans CH<sub>3</sub>CN. De nouvelles études ont également concernées l'activité catalytique pour la génération d'H<sub>2</sub> de cette classe de catalyseurs dans l'eau en association avec **Ru** et NaHA/H<sub>2</sub>A, dans le but d'évaluer l'influence de la variation de concentration relative des différents composants sur l'activité de dégagement de H<sub>2</sub>. Dans ce chapitre, nous avons également exploré l'efficacité du dérivé nickel analogue [Ni<sup>II</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>] dans nos conditions expérimentales. Ce dernier ayant précédemment été rapporté en tant qu'électrocatalyseur efficace pour la réduction des protons en solution aqueuse acide,<sup>8</sup> et en parallèle de nos travaux, étudié pour la génération photocatalytique d'H<sub>2</sub> en solvant organique par les groupes de T. Lau et M. Robert.<sup>9</sup> Finalement, les étape-clés initiales du mécanisme photocatalytique de génération d'H<sub>2</sub> par le système **Ru/1**/NaHA/H<sub>2</sub>A ont été identifiées grâce à des études photophysiques réalisées par spectroscopie d'absorption transitoire.

Ce chapitre présentera tout d'abord la synthèse et la caractérisation du complexe de zinc, [Zn(CR14)(Cl)]<sup>+</sup>, puis ses propriétés électrochimiques en comparaison avec les dérivés analogues de cobalt, [Co<sup>III</sup>(CR14)(X)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> (X = Cl (**1**) et -X = H<sub>2</sub>O (**1**-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)) et de nickel [Ni<sup>II</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>] dans l'acétonitrile. Les résultats de l'étude DFT sur la structure électronique du dérivé aquo **1**-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et de [Zn(CR14)(Cl)]<sup>+</sup> seront ensuite brièvement discutés. Enfin, les études de photocatalyse puis de photophysiques en milieu aqueux seront présentées.

## II Synthèse et caractérisation du complexe [Zn(CR14)(Cl)]<sup>+</sup>

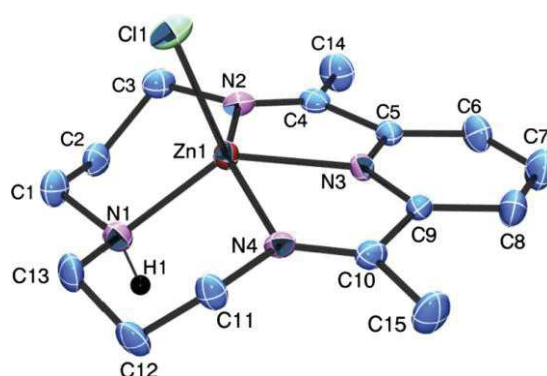
La synthèse du complexe de cobalt [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> publiée par notre équipe a été réalisée selon une procédure adaptée de celle de D. Busch et coll. publiée dans les années 70.<sup>1,10</sup> Le complexe de zinc a également été synthétisé avec un bon rendement sous forme de sel d'hexafluorophosphate par l'adaptation d'une procédure similaire également publiée par D. Busch et coll. pour la synthèse du complexe [Zn<sup>II</sup>(CR14)(I)<sub>2</sub>].<sup>11</sup> Contrairement à une vaste majorité de complexes de cobalt ou d'autres ions métalliques rapportés à ce jour, la synthèse de ces complexes est réalisée «*one-pot*», le ligand macrocyclique étant formé en même temps que le complexe. Nos multiples tentatives de synthèse du ligand macrocyclique sans métal se sont soldées par un échec ou par l'obtention de polymères. La synthèse du complexe macrocyclique se fait en plusieurs

étapes, sans isoler les intermédiaires réactionnels. Tout d'abord un premier complexe est formé en solution par la coordination du zinc(II) à la 2,6-diacétylpyridine, ce qui augmente le caractère électrophile des fonctions carbonyles. La bis(3-aminopropylamine) est ajoutée ensuite et va s'agencer autour des sites de coordination vacants du zinc, à proximité des fonctions carbonyles de la 2,6-diacétylpyridine (**Schéma 2**). Le cation métallique permet une pré-organisation des synthons (*i.e.* effet template), facilitant la formation des fonctions imines par condensation de l'amine sur les fonctions carbonyles et aboutissant à la formation d'un macrocycle plutôt qu'à celle d'un polymère. Le complexe a ensuite été isolé par précipitation en ajoutant  $\text{NaPF}_6$ , puis caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ , analyse élémentaire et spectrométrie de masse. De plus, des monocristaux de  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{Cl})](\text{PF}_6)$  ont pu être obtenus par diffusion lente d'éther di-isopropylique dans une solution concentrée du complexe dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  et la structure moléculaire a été déterminée par diffraction des rayons X.



**Schéma 2 :** Voie de synthèse des complexes  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$  (**1**) et  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{Cl})]^+$

La structure consiste en deux cations  $[\text{Zn}(\text{CR14})(\text{Cl})]^+$  distincts, chacun associé avec un contre-anion  $\text{PF}_6^-$ . Les données cristallographiques ainsi que les distances et angles de liaisons sont listés dans les tableaux S1 et S2 (voir Partie Expérimentale). Etant donné que les deux cations présentent une géométrie similaire, une seule sera discutée. La représentation ORTEP du cation  $[\text{Zn}(\text{CR14})(\text{Cl})]^+$  (**Figure 1**) montre que le  $\text{Zn}^{2+}$  est penta-coordiné aux quatre atomes d'azote du ligand macrocyclique ainsi qu'à un ligand chlore en position axiale, formant une géométrie pyramide à base carrée distordue.

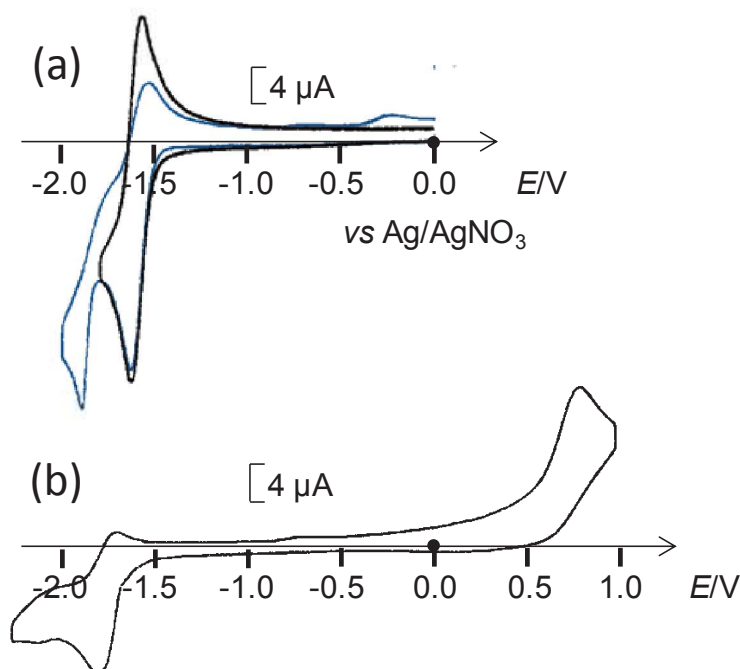


**Figure 1 :** Représentation ORTEP avec les ellipsoïdes thermiques à 50 % de probabilité du cation  $[\text{Zn}(\text{CR14})(\text{Cl})]^+$ . Les atomes d'hydrogène, excepté celui de l'amine secondaire, sont omis à des fins de clarté.

Le zinc se situe en dehors du plan formé par le ligand macrocyclique (0,62(4) Å), également distordu. Les deux longueurs de liaison Zn-N<sub>imine</sub> de 2,125(4) et 2,139(3) Å (Zn(1)-N(2), N(4), respectivement) sont plus longues que les longueurs Zn-N<sub>pyridine</sub> et Zn-N<sub>amine</sub> de 2,041(3) (Zn(1)-N(3)) et 2,049(4) Å (Zn-N(1)), respectivement. La distance Zn-Cl de 2,2418(12) Å est comparable à celle des liaisons Co-Cl en position axiale (2,2439(10) et 2,2285(10) Å) que l'on retrouve dans la structure cristalline de [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> publiée par Lau et coll.<sup>5</sup>

### III Propriétés électrochimiques et spectroscopiques du complexe [Zn(CR14)(Cl)]<sup>+</sup> dans CH<sub>3</sub>CN, comparaison avec les complexes analogues de cobalt et nickel

Les propriétés électrochimiques de [Zn<sup>II</sup>(CR14)(Cl)]<sup>+</sup> ont été étudiées dans CH<sub>3</sub>CN. La voltammétrie cyclique présente une vague de réduction réversible à  $E_{1/2} = -1,58$  V ( $\Delta E_p = 64$  mV) *versus* Ag/AgNO<sub>3</sub> suivie par une vague peu réversible à  $E_{1/2} = -1,85$  V ( $\Delta E_p = 100$  mV) (**Figure 2** et **Tableau 1**). La première vague de réduction peut être attribuée à un processus centré sur le ligand impliquant la réduction d'une imine du ligand CR14 (*i.e.* CR14/CR14<sup>•-</sup>). Cette hypothèse est confirmée par spectroscopies UV-visible (**Figure 3**) et RPE (**Figure 4**) au cours d'une électrolyse exhaustive de la solution à  $E = -1,58$  V réalisée à température ambiante (un électron consommé).

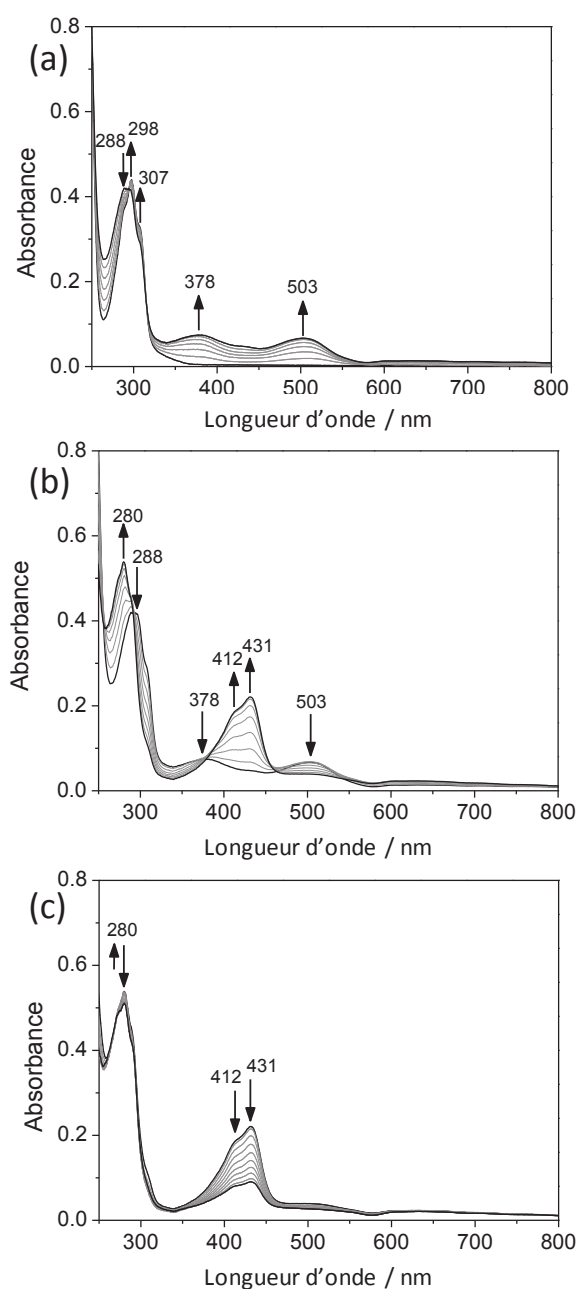


**Figure 2** : Voltammétries cycliques sur électrode de carbone ( $\varnothing = 3$  mm) à  $v = 100$  mV/s d'une solution de complexe [Zn(CR14)(Cl)]<sup>+</sup> (1 mM) dans CH<sub>3</sub>CN + 0,1 M [Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> : (a) initiale et (b) après électrolyse exhaustive à  $E = -1,58$  V.

Durant l'électrolyse, la solution initialement incolore qui présente une bande d'absorption intense à 298 nm (épaulement à 307 nm) devient rose et montre deux nouvelles bandes d'absorption à 378 nm et 503 nm (**Figure 3a**). Le spectre RPE en bande X à 100 K de cette solution présente un seul signal isotropique centré à  $g = 1,99$ , caractéristique d'une espèce radicalaire, ce



qui est cohérent avec un radical porté par le ligand CR14 et stabilisé par le cation  $Zn^{II}$  ( $S_{rad} = 1/2$ ). (Figure 4 spectre b).

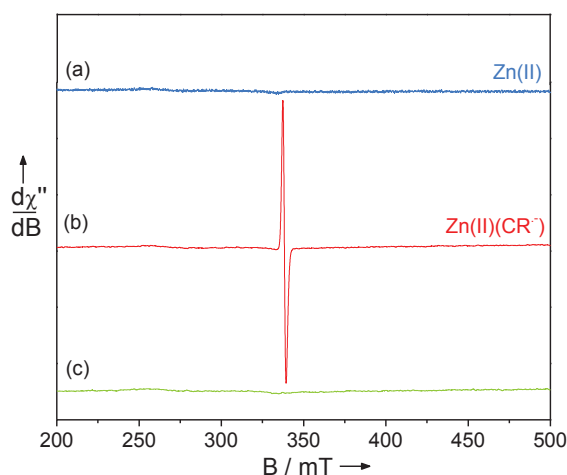


**Figure 3** : Evolution du spectre d'absorption UV-Vis d'une solution de complexe  $[Zn(CR14)(Cl)]^+$  (1 mM) dans  $CH_3CN + 0,1 M [Bu_4N]ClO_4$  durant une électrolyse exhaustive à  $E = -1,58 V$ : (a)  $t = 0-8$  min, (b)  $t = 8-21$  min, (c)  $t = 21-40$  min, trajet optique 1mm.

Après 8 min, la couleur commence à devenir orange, puis s'estompe progressivement après 20 min, lorsque l'électrolyse est quasiment achevée. Le passage à la couleur orange se caractérise par un déplacement de la bande d'absorption à 288 nm à 280 nm accompagné de l'émergence d'une nouvelle bande à 431 nm alors que les bandes d'absorption à 378 et 503 nm de l'ancienne espèce  $[Zn^{II}(CR^{\bullet-})]^+$  disparaissent (Figure 3b). L'évolution finale de la solution se traduit

par une diminution importante de l'intensité de la bande à 431 nm tandis que celle à 280 nm demeure (**Figure 3c**).

A cette étape, le signal RPE a totalement disparu (**Figure 4** spectre c). Ces changements soulignent la faible stabilité de l'espèce radicalaire au cours du temps et sa grande réactivité pour former d'autres espèces diamagnétiques qui n'ont pas fait l'objet de caractérisation plus poussées. La courbe de voltammétrie cyclique résultante montre en effet deux systèmes rédox à  $E_{1/2} = -1,74$  V ( $\Delta E_p = 100$  mV) et à  $E_{p_a} = +0,69$  V, à la place des processus initiaux.



**Figure 4** : Spectres RPE en bande X d'une solution de complexe  $[Zn(CR14)(Cl)]^+$  (1 mM) dans MeCN + 0,1 M  $[Bu_4N]ClO_4$  : (a) initial (b) après 7 min d'une électrolyse à  $E = -1,58$  V Ag/AgNO<sub>3</sub> (c) à la fin de cette électrolyse. T = 100 K

Les propriétés électrochimiques des dérivés de nickel et cobalt (**1** et **1-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**) sont tout à fait différentes de celles du dérivé  $[Zn^{II}(CR14)(Cl)]^+$  (**Figure 5** et **Tableau 1**). Globalement, trois processus réversibles à un électron sont observés pour les deux composés. Si le plus positif est clairement attribué à un processus centré sur le métal  $M^{III}/M^{II}$  (M = Ni ou Co), les deux autres vagues réversibles de réduction peuvent être attribuées soit à un processus de réduction centré sur le métal soit sur le ligand.<sup>1,4,5,7,9,12,13</sup>

Des études récentes de Wiegardt et coll.<sup>13</sup> sur plusieurs complexes de nickel tétraaza macrocycliques par spectroscopie RPE couplée à des calculs de DFT, établissent clairement que, dans le cas du complexe six fois coordonné  $[Ni^{III}(CR14)(Cl)_2]^+$ , la vague d'oxydation ( $E_{1/2} = +0,45$  V *versus* Ag/AgNO<sub>3</sub>) dans CH<sub>3</sub>CN (**Figure 5B**) est un processus centré sur le métal conduisant à  $[Ni^{III}(CR14)(Cl)_2]^+$ . Les processus de réduction correspondent quant à eux à des réductions successives du ligand conduisant respectivement au cation plan carré  $[Ni^{II}(CR14^{\bullet-})]^+$  par libération de deux ligands chloro et une espèce neutre également plan carré  $[Ni^{II}(CR14^{2-})]^0$  ( $E_{1/2} = -1,03$  et  $E_{1/2} = -1,49$  V *versus* Ag/AgNO<sub>3</sub> respectivement, CR14<sup>2-</sup> = bis(imino)pyridine doublement réduite) (**Figure 5B**).

**Tableau 1** : Potentiels électrochimiques des complexes à ligands CR14, du photosensibilisateur (**Ru**) et du catalyseur **1** dans CH<sub>3</sub>CN et H<sub>2</sub>O.  $E_{1/2} = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$ ,  $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$ . Les potentiels référencés par rapport à Ag/AgNO<sub>3</sub> (10 mM) peuvent être convertis par rapport au couple ferrocène/ferricinium en soustrayant 87 mV, et par rapport à l'Electrode au Calomel Saturée (ECS) en additionnant 298 mV.

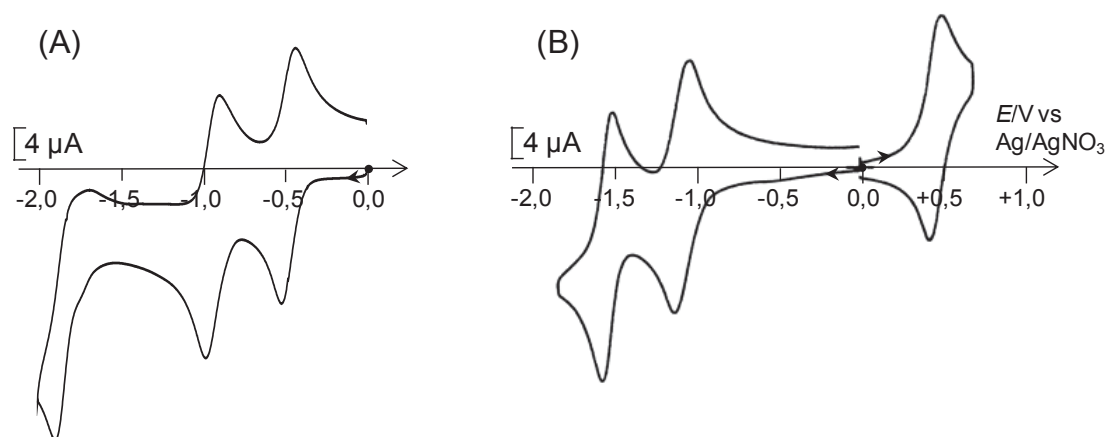
Composé	Solvant	Potentiels rédox/V ( $\Delta E_p$ /mV) vs Ag/0,01 M AgNO <sub>3</sub>		
[Co <sup>III</sup> (CR14)(Cl) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) ( <b>1</b> ) <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]ClO <sub>4</sub>	$E_{1/2} = -0,41$ V (90) (Co <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -0,86$ V (110) (Co <sup>III/II</sup> or CR14/CR14 <sup>•-</sup> )	$E_{1/2} = -1,79$ V (70) (CR14/CR14 <sup>•-</sup> or CR14 <sup>•-</sup> /CR14 <sup>2-</sup> )
[Co <sup>III</sup> (CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>1</b> -(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]ClO <sub>4</sub>	$E_{1/2} = +0,32$ V (500) (Co <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -0,79$ V (80) (Co <sup>III/II</sup> or CR14/CR14 <sup>•-</sup> )	$E_{1/2} = -1,79$ V (70) (CR14/CR14 <sup>•-</sup> or CR14 <sup>•-</sup> /CR14 <sup>2-</sup> )
[Zn <sup>II</sup> (CR14)(Cl)](PF <sub>6</sub> )	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]ClO <sub>4</sub>	-	$E_{1/2} = -1,58$ V (64) (CR14/CR14 <sup>•-</sup> )	$E_{1/2} = -1,85$ V
[Ni <sup>II</sup> (CR14)(Cl) <sub>2</sub> ] <sup>13</sup>	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N] PF <sub>6</sub>	$E_{1/2} = +0,45$ V (75) (Ni <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -1,03$ V (95) (CR14/CR14 <sup>•-</sup> )	$E_{1/2} = -1,49$ V (50) (CR14 <sup>•-</sup> /CR14 <sup>2-</sup> )
[Ni <sup>III</sup> (CR14)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>9</sup>	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]PF <sub>6</sub>	$E_{1/2} = +1,08$ (71) (Ni <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -0,94$ V (69) (CR14/CR14 <sup>•-</sup> )	$E_{1/2} = -1,49$ V (65) (Ni <sup>III/II</sup> )
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ( <b>Ru</b> ) <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]ClO <sub>4</sub>	$E_{1/2} = +0,98$ V (80) (Ru <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -1,64$ V (60) (Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>I</sup> )	$E_{1/2} = -1,83$ (60) et -2,08 V (70)
Composé	Solvant	Potentiels rédox/V ( $\Delta E_p$ /mV) vs ECS		
[Co <sup>III</sup> (CR14)Cl <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) or [Co <sup>III</sup> (CR14)Cl <sub>2</sub> ]Cl ( <b>1</b> ) <sup>3,a</sup>	H <sub>2</sub> O, 0,1M CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na	$E_{1/2} = +0,23$ V (128)(Co <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -0,85$ V(69) (Co <sup>III/II</sup> or CR/CR <sup>•-</sup> )	- <sup>b</sup>
[Co <sup>III</sup> (CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>1</b> -(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ) <sup>4</sup>	H <sub>2</sub> O (pH 7)	$E_{1/2} \approx +0,2$ V (Co <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} \approx -0,85$ V (Co <sup>III/II</sup> or CR/CR <sup>•-</sup> )	- <sup>b</sup>
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ( <b>Ru</b> ) <sup>5,6</sup>	H <sub>2</sub> O (pH 7)	$E_{1/2} = +1,03$ V (Ru <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -1,50$ V (Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>I</sup> )	
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *(Ru*) <sup>5,6,c</sup>	H <sub>2</sub> O (pH 7)	-1,07 V (Ru <sup>III/II</sup> /*Ru <sup>II</sup> )	+0,60 V (*Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>I</sup> )	
HA <sup>-</sup> (ascorbate de sodium) <sup>7</sup>	H <sub>2</sub> O (pH 3,58)	$E_{p_a} = +0,11$ V		

<sup>a</sup> En milieu aqueux, les ligands chloro sont substitués par des molécules d'H<sub>2</sub>O.

<sup>b</sup> Cette vague n'est pas clairement observée dans l'eau.

<sup>c</sup> Les potentiels d'oxydation et de réduction de l'état excité du **Ru** (noté \*) sont estimés en utilisant les formules suivantes :  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{*Ru}^{\text{II}}) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) - E_{0,0}$  et  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{*Ru}^{\text{I}}) = E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}) + E_{0,0}$ , où  $E_{0,0}$  est le niveau d'énergie de l'état excité triplet (<sup>3</sup>MLCT) de Ru dans l'eau, qui est égal à 2,1 eV.

Dans le cas des composés de cobalt (III) tétraaza macrocycliques **1** et **1**-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et d'autres dérivés de cette famille,<sup>1,4,5</sup> une étude récente de Peters et coll.<sup>7</sup> suggère, comme mentionné dans l'introduction, un processus centré sur le ligand pour la seconde vague réversible de réduction, «Co<sup>II/I</sup>», à l'état solide. La nature de l'espèce triplement réduite, quant-à-elle, n'est toujours pas élucidée. Pour le dérivé aquo **1**-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, les trois processus rédox réversibles sont localisés respectivement à  $E_{1/2} = +0,32$ ,  $-0,79$  et  $-1,79$  V *versus* Ag/AgNO<sub>3</sub>. Pour **1**, les deux premiers processus à  $E_{1/2} = -0,41$  et  $-0,86$  V sont déplacés vers des potentiels plus négatifs en accord avec le caractère donneur des ligands chloro, tandis que le troisième reste localisé à  $-1,79$  V (**Figure 5A**).



**Figure 5** : Voltammétries cycliques sur électrode de carbone ( $\varnothing = 3\text{mm}$ ) à  $v = 100\text{ mV/s}$  d'une solution de complexe (A)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$  (**1**) (1 mM) et (B)  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$  dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1\text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ .

Les formes Co(II) et formellement «Co(I)» ont été quantitativement générées dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  par électrolyse exhaustive et caractérisées par spectroscopies UV-visible et RPE. Comme attendu, les solutions de Co(III) et «Co(I)» sont silencieuses en RPE, alors que la solution initiale de Co(II) montre quant à elle un signal RPE à 100K typique d'un cobalt  $d^7$  bas spin.<sup>1</sup> La forme Co(II) a également été obtenue en solution aqueuse soit par réduction électrochimique du complexe initial Co(III), soit par réduction par l'ascorbate. Des signatures spectroscopiques similaires ont été obtenues dans les deux cas. Afin d'obtenir une caractérisation spectroscopique de l'état triplement réduit, formellement «Co(0)», nous avons réalisé une électrolyse exhaustive à  $E = -1,85\text{ V}$  d'une solution du dérivé aquo dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  à température ambiante. Malheureusement, cet état s'est révélé être trop instable pour permettre une caractérisation spectroscopique. Les essais du groupe de Peters pour isoler chimiquement ce composé triplement réduit échouèrent également, résultant en l'isolation de l'état doublement réduit avec une amine déprotonée.<sup>7</sup>

## IV Etudes TD DFT sur la structure électronique des complexes $[\text{Co}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ et $[\text{Zn}(\text{CR14})(\text{Cl})]^+$ sous leur formes initiale et réduite

### IV.1. Etude DFT et TD-DFT sur les formes initiale, mono et bis réduite du complexe $[\text{Co}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+/2+/+}$

Les calculs DFT sur la structure électronique du dérivé aquo **1**- $(\text{H}_2\text{O})_2$  sous ses formes  $3+/2+/+$  ont été réalisées par le Professeur F. Thomas du DCM. Ces calculs ont été conduits au niveau de théorie B3LYP dans le but d'attribuer les transitions UV-Vis et proche infrarouge (NIR) du complexe sous chaque degré d'oxydation. Cette étude se focalise sur ce seul complexe puisque en milieu aqueux, *i.e.* en conditions catalytiques, les ligands chlorure de **1** sont substitués par des

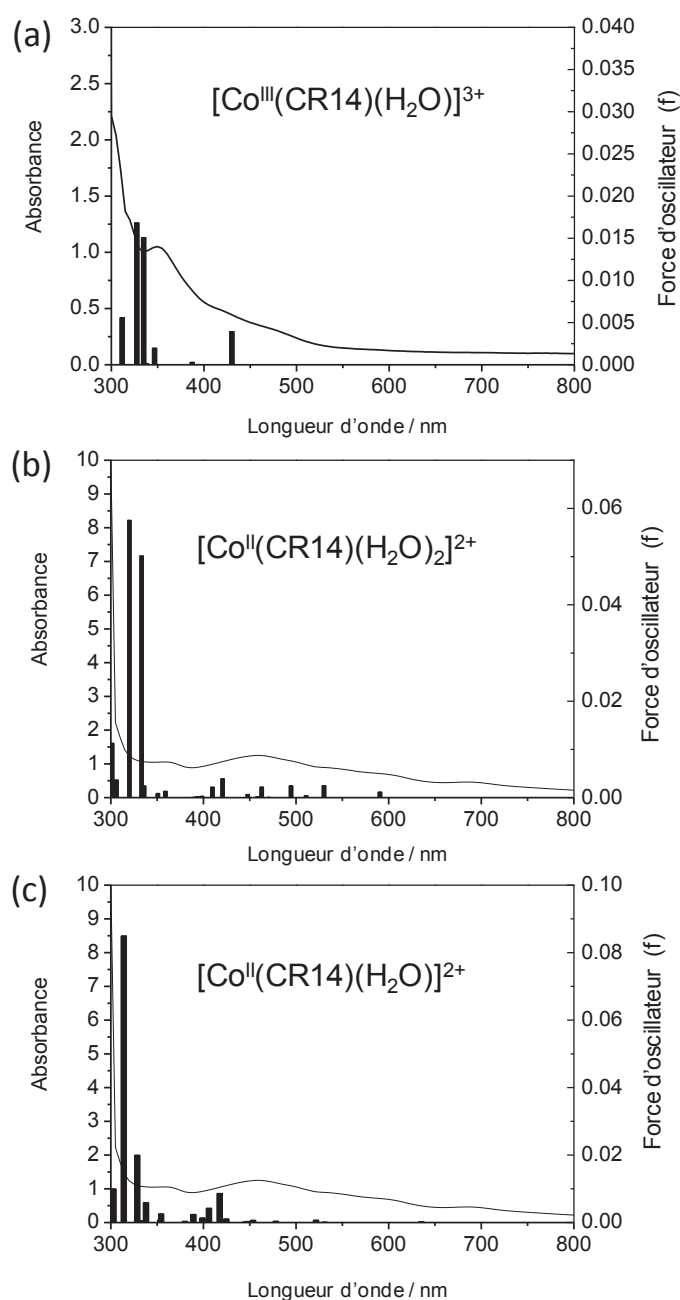
molécules d'eau, comme démontré précédemment.<sup>1</sup> Les calculs ont été réalisés en considérant l'eau comme solvant pour le trication et le dication de **1-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**, et l'acétonitrile pour le monocation étant donné que les caractéristiques spectroscopiques de ce dernier ont été obtenues dans ce solvant. Dans le cas du degré d'oxydation initial, i.e. Co(III), l'optimisation de géométrie prédit un complexe hexacoordiné [Co<sup>III</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>. Les longueurs de liaisons corrént bien avec celles obtenues par Lau et coll.<sup>5</sup> pour la structure RX du complexe cristallisé [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, notamment celles des liaisons C<sub>imine</sub>-N<sub>imine</sub>, qui constituent un bon marqueur de l'état d'oxydation du ligand, comme signalé par Wiegardt (**Tableau 1**).<sup>13</sup> Les calculs TD-DFT réalisés sur cette structure optimisée conduisent à une excitation électronique à 430 nm ( $f = 0,0039$ ) qui reproduit bien la bande expérimentale observée à 421 nm (**Figure 6a**).

**Tableau 1** : Longueurs de liaisons calculées (BP86)<sup>a</sup>

Complexe	Co-N <sub>imine</sub>	Co-N <sub>pyridine</sub>	Co-N <sub>amine</sub>	C <sub>imine</sub> -N <sub>imine</sub>
[Co <sup>III</sup> (CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	1,971	1,870	1,994	1,310
[Co <sup>II</sup> (CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	1,954	1,843	1,993	1,313
[Co <sup>II</sup> (CR14)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	1,949	1,843	1,989	1,313
[Co <sup>I</sup> (CR14)(CH <sub>3</sub> CN)] <sup>+</sup>	1,915	1,809	2,063	1,333
[Co <sup>I</sup> (CR14)] <sup>+</sup>	1,906	1,804	1,981	1,328
[Co <sup>II</sup> (CR14 <sup>•-</sup> )(CH <sub>3</sub> CN)] <sup>+</sup>	1,938	1,853	2,033	1,338
[Co <sup>II</sup> (CR14 <sup>•-</sup> )] <sup>+</sup>	1,929	1,831	1,989	1,342
[Zn <sup>II</sup> (CR14 <sup>•-</sup> )(CH <sub>3</sub> CN)] <sup>2+</sup>	2,151	2,036	2,045	1,290
[Zn <sup>II</sup> (CR14 <sup>•-</sup> )Cl] <sup>+</sup>	2,172	2,058	2,074	1,289
[Zn <sup>II</sup> (CR14 <sup>•-</sup> )(CH <sub>3</sub> CN)] <sup>+</sup>	2,122	1,986	2,080	1,318
[Zn <sup>II</sup> (CR14 <sup>•-</sup> )Cl] <sup>0</sup>	2,145	2,006	2,107	1,316

<sup>a</sup> Longueurs de liaisons en Å; Les longueurs de liaisons pour l'espèce radicalaire sont obtenues par optimisation de géométrie sur la forme triplet.

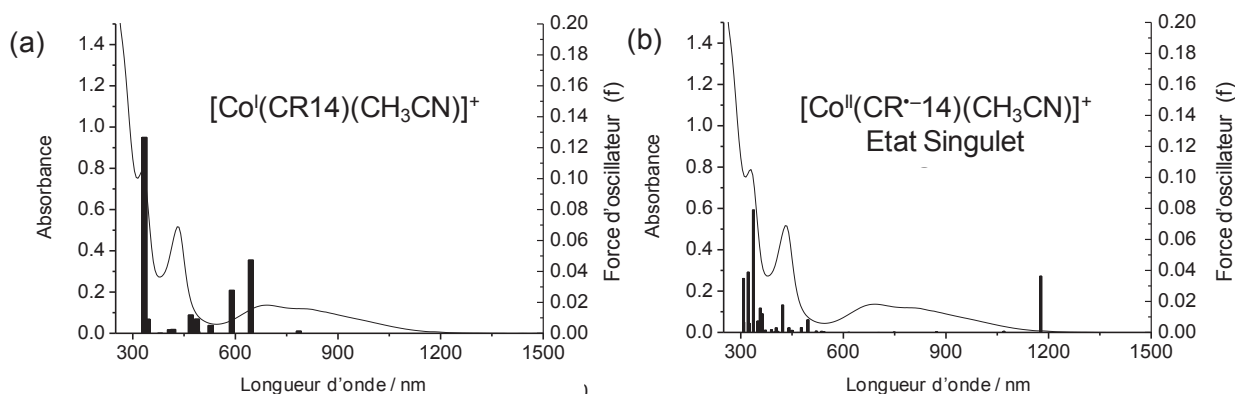
Concernant le dication, nous avons considéré à la fois une géométrie octaédrique [Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et pyramide à base carrée [Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, et le spin a été fixé à  $S = 1/2$  selon les données RPE. Les longueurs de liaisons calculées pour ces deux géométries sont dans la gamme de celles reportées par Peters et coll pour le complexe de cobalt(II) pentacoordiné [Co<sup>II</sup>(CR14)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>2+</sup>.<sup>7</sup> Cependant les excitations électroniques prédites par TD-DFT pour le complexe hexacoordiné [Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> reproduisent mieux le motif multiligne observé sur le spectre expérimental, ce qui suggère que la structure du complexe de cobalt(II) est [Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**Figure 6b,c**).



**Figure 6** : Spectres d'absorption UV-Vis expérimentaux de solutions de  $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M NaClO}_4$  (ligne noire) de (a)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (0,65 mM) et après (b,c) une réduction à 1 électron à  $E = -0,1 \text{ V versus Ag/AgCl}$  menant à la formation de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$  ( $x = 1$  ou  $2$ ) (trajet optique 1 mm). Les données expérimentales sont superposées avec les intensités des transitions calculées (barres noires) de (a)  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ , (b)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  et (c)  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Pour la structure électronique du complexe sous sa forme mono-cationique en solution dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , trois formes ont été considérées : singulet *closed-shell*  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR14})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , triplet  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14}^{\bullet-})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  et singulet *open-shell*  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14}^{\bullet-})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ . L'étude récente sur la structure RX de la forme mono-cationique menée par Peters et coll. soutient une configuration *open-shell*.<sup>7</sup> Les calculs de niveaux d'énergie concluent à un faible écart énergétique entre les configurations *closed-shell* et *open-shell* et les deux isomères de valence seraient accessibles en

solution. Les calculs TD-DFT soutiennent également cette hypothèse. En effet les transitions du spectre expérimental ne sont reproduites de façon satisfaisante que si l'on considère les espèces singulet *closed shell*  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR14})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  et singulet *open shell*  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14}^{\bullet-})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  (**Figure 7a,b**).



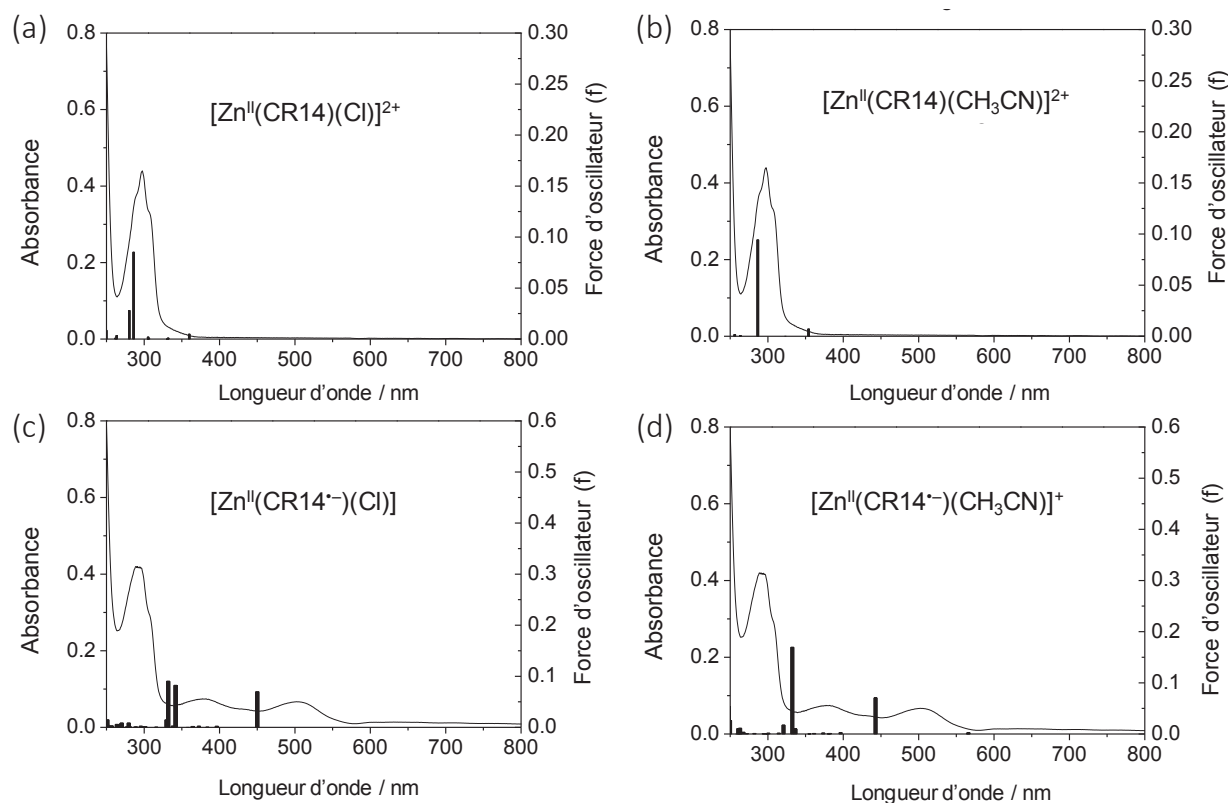
**Figure 7** : Spectres d'absorption UV-Vis expérimentaux de solutions de  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$  (ligne noire) obtenus après réduction à deux électrons du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (2) (1 mM) après une réduction à 2 électrons à  $E = -1,1 \text{ V}$  versus  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (trajet optique 1 mm). Les données expérimentales sont superposées avec les intensités des transitions calculées (barres noires) de (a)  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR14})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$  et (b)  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR14}^{\bullet-})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  (état singulet).

#### IV.2. Etude TD-DFT sur les formes initiale et mono-réduite du complexe $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{Cl})]^+$

Afin d'obtenir un aperçu plus complet sur la signature du complexe radicalaire  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14}^{\bullet-})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , nous avons réalisé des calculs TD-DFT sur l'analogue zinc,  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14}^{\bullet-})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$  dans lequel le caractère radicalaire du ligand a précédemment été établi sans ambiguïté par spectroscopie RPE. Pour l'espèce  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14}^{\bullet-})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , les transitions électroniques calculées correspondent à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  impliquant le radical. Elles sont situées à des énergies très proches de celles du triplet  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14}^{\bullet-})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ , bien que les spectres expérimentaux des deux composés diffèrent fortement (**Figure 8**). Ce comportement suggère que l'alternative centrée sur le métal demeure un chemin viable pour la réduction de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ , ce qui confirme les analyses énergétiques.

Dans l'ensemble, ces calculs DFT et TD-DFT au niveau de théorie B3LYP indiquent que l'écart énergétique entre les formes  $\text{Co}^{\text{I}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}$ -radical est relativement faible. La forme radicalaire centrée sur le ligand est la configuration la plus stable, en accord avec les données de diffraction des rayons X sur  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14}^{\bullet-})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ,<sup>7</sup> bien que les deux configurations soient presque isoénergétiques en l'absence d'un ligand axial. Il est par conséquent concevable que les deux isomères de valence du complexe réduit puissent exister en solution.





**Figure 8** : Spectres d'absorption UV-Vis expérimentaux dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1 \text{ M } [\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$  contenant le complexe  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{Cl})]^+$  (**3**) (1 mM) (a et b) et durant une électrolyse exhaustive à  $E = -1,58 \text{ V}$  versus  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (c et d) (ligne noire) (trajet optique 1 mm). Les données expérimentales sont superposées avec les intensités des transitions calculées (barres noires) de (a)  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{Cl})]^+$ , (b)  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ , (c)  $[\text{Zn}(\text{CR14}^-)(\text{Cl})]$  et (d)  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14}^-)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ .

## V Etude de l'activité photocatalytique de production d'hydrogène avec le système $\text{Ru}/[\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$ (**1**)/ $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$

Les expériences de génération d'hydrogène photoinduite ont été réalisées sous irradiation visible en continue (400–700 nm) dans 5 mL d'eau à pH 4,0 tamponnée par  $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$  avec différents ratio  $\text{Ru}/\text{Cat}$ . Le pH des solutions aqueuses a été ajusté en variant la concentration relative de  $\text{NaHA}$  et  $\text{H}_2\text{A}$  (Tableau S5, Partie expérimentale).<sup>6</sup> A pH 4,0, les concentrations de  $\text{NaHA}$  et  $\text{H}_2\text{A}$  sont équimolaires. La plupart des expériences de photocatalyse ont été réalisées avec une concentration totale de  $\text{NaHA}$  et de  $\text{H}_2\text{A}$  de 1,1 M. Si les expériences de contrôle, réalisées en l'absence soit de  $\text{Ru}$ , soit du couple  $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ , n'ont pas produit une quantité détectable d'hydrogène, une faible quantité d'hydrogène a été produite par des solutions contenant uniquement  $\text{Ru}$  et le tampon  $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$  à pH 4,0, en accord avec de précédentes observations (Chapitre II, paragraphe V).<sup>6,14</sup> Cette quantité, produite uniquement par  $\text{Ru}$ , a été systématiquement soustraite du total de  $\text{H}_2$  produit pour calculer les valeurs corrigées de  $V_{\text{H}_2}$ ,  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $\text{TOF}_{\text{Cat}}$  (notées  $*\text{TON}_{\text{Cat}}$ ,  $*\text{TOF}_{\text{Cat}}$  et  $*V_{\text{H}_2}$ ) pour chaque expérience. Les activités photocatalytiques de chaque système étudié en terme de  $V_{\text{H}_2}$ ,  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $\text{TOF}_{\text{Cat}}$  sont résumées

**Tableau 3.** Chaque expérience a été reproduite au moins trois fois et des valeurs reproductibles à  $\pm 5\%$  ont été obtenues. Comme précédemment montré par notre équipe, l'activité catalytique maximale pour la génération d'hydrogène avec le système photocatalytique **Ru** (500  $\mu\text{M}$ )/**1**(100  $\mu\text{M}$ )/NaHA (0,55 M)/H<sub>2</sub>A (0,55 M) est obtenue à pH 4,0.<sup>1</sup> Dans cette étude, l'activité photocatalytique a également été évaluée à une concentration de catalyseur relativement élevée (100  $\mu\text{M}$ ) avec différentes concentrations de **Ru** (100  $\mu\text{M}$ , 500  $\mu\text{M}$  et 1000  $\mu\text{M}$ ). Dans de telles conditions, le système est très efficace et la quantité d'H<sub>2</sub> générée augmente significativement avec la concentration de **Ru**. Par exemple, des \*TON<sub>Cat</sub> atteignant 820 et 1000 ont été mesurés pour des concentrations de **Ru** de 500  $\mu\text{M}$  et 1000  $\mu\text{M}$ , respectivement, ce qui correspond à d'importants volumes d'hydrogène (10 et 12,3 mL, respectivement pour 5 mL de solution), la concentration en catalyseur étant relativement élevée (**Tableau 3**).

**Tableau 2:** Activités photocatalytiques de production de dihydrogène des systèmes étudiés, en termes de TON<sub>Cat</sub>, TOF<sub>Cat</sub> et V<sub>H<sub>2</sub></sub>.

Catalyseur (conc)	Ru (conc)	NaHA/H <sub>2</sub> A (mol L <sup>-1</sup> )/pH	Ratio Ru/Cat	TON <sub>Cat</sub> <sup>a</sup> (*TON <sub>Cat</sub> ) <sup>b</sup>	TOF <sub>Cat</sub> <sup>a</sup> (*TOF <sub>Cat</sub> ) <sup>b</sup>	V <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>a</sup> (*V <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sup>b</sup> mL	Temps Irrad. (h) <sup>c</sup>
Blanc	1 mM <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	-	-	-	0,15	21
Blanc	500 $\mu\text{M}$ <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	-	-	-	0,10	21
Blanc	500 $\mu\text{M}$ <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	-	-	-	0,072	5
Blanc	500 $\mu\text{M}$ <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	-	-	-	0,056	3
Blanc	100 $\mu\text{M}$ <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	-	-	-	0,03	21
Blanc	500 $\mu\text{M}$	0,25/0,25/4,0	-	-	-	0,094 <sup>d</sup>	30
Blanc	500 $\mu\text{M}$	0,05/0,05/4,0 <sup>d</sup>	-	-	-	0,091 <sup>e</sup>	46
[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ](Cl) <sub>2</sub> (100 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$	0,05/0,05/4,0 <sup>d</sup>	5/1	4	-	0,044	6
<b>1</b> (100 $\mu\text{M}$ )	1 mM <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	10/1	1014 (1002)	117 (108)	12,42 (12,27)	21
<b>1</b> (100 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$ <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	5/1	828 (820)	106 (99)	10,15 (10,05)	21
<b>1</b> (100 $\mu\text{M}$ )	100 $\mu\text{M}$ <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	1/1	345 (343)	41 (38)	4,23 (4,20)	21
<b>1</b> (50 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$	0,55/0,55/4,0	10/1	1134 (1118)	268 (254)	6,95 (6,85)	21
<b>1</b> (10 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$	0,55/0,55/4,0	50/1	780 (715)	583 (515)	0,95 (0,88)	5
<b>1</b> (5 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$	0,55/0,55/4,0	100/1	721 (591)	1125 (988)	0,44 (0,38)	3
<b>1</b> (1 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$	0,55/0,55/4,0	500/1	1212 (382)	1713 (1030)	0,15 (0,05)	21
<b>1</b> (100 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$	0,25/0,25/4,0	5/1	654 (647)	64 (62)	8,01 (7,92) <sup>d</sup>	30
<b>1</b> (100 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$	0,05/0,05/4,0 <sup>d</sup>	5/1	457 (450)	17 (14)	5,60 (5,51) <sup>e</sup>	46
[Zn(CR14)(Cl)] (100 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$	0,55/0,55/4,0	5/1	5	-	0,06	21
[Ni(CR14)(Cl) <sub>2</sub> ] (100 $\mu\text{M}$ )	500 $\mu\text{M}$	0,55/0,55/4,0	5/1	7	-	0,08	21

<sup>a</sup> Les expériences ont été réalisées à 25°C dans l'eau (5 mL) et à pH = 4,0 sous irradiation visible ( $\lambda = 400\text{-}700\text{ nm}$ ) et avec différentes concentrations relatives des composants, catalyseur (Cat), photosensibilisateur (**Ru**) et NaHA/H<sub>2</sub>A. TON<sub>Cat</sub> et TOF<sub>Cat</sub> étant respectivement le nombre et la fréquence initiale (TOF<sub>Cat</sub> = TON<sub>Cat</sub> h<sup>-1</sup>) de cycle catalytique par catalyseur obtenus par le système, et V<sub>H<sub>2</sub></sub> le volume total de H<sub>2</sub> produit.

<sup>b</sup> \*TON<sub>Cat</sub>, \*TOF<sub>Cat</sub> et \*V<sub>H<sub>2</sub></sub> sont les valeurs corrigées respectives de TON<sub>Cat</sub>, TOF<sub>Cat</sub> et V<sub>H<sub>2</sub></sub>, obtenues par soustraction de la production de H<sub>2</sub> issue de **Ru** (à 5 x 10<sup>-4</sup> M) sans catalyseur.

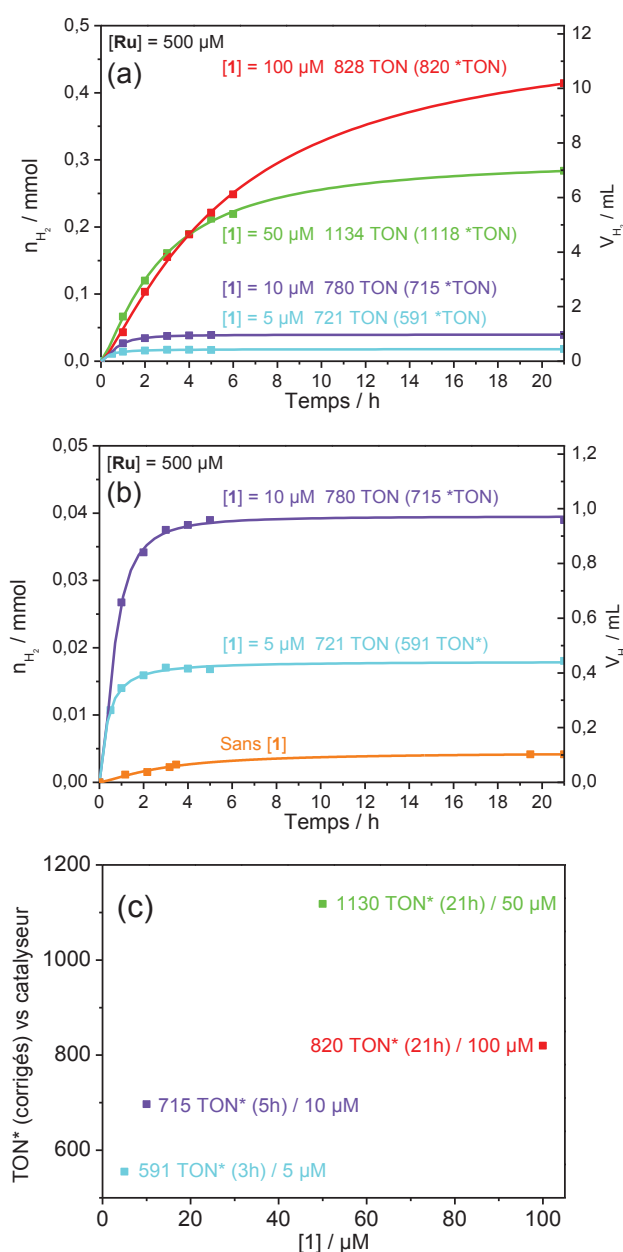
<sup>c</sup> Temps Irrad : temps d'irradiation après lequel la production de H<sub>2</sub> cesse.

<sup>d</sup> Dans cette expérience, un tampon acétate 1 M a été utilisé.

La possible formation de colloïdes de cobalt comme espèce catalytique active, pouvant être générés par décomposition du catalyseur au cours des expériences photocatalytiques, a été écartée par des expériences d'empoisonnement au mercure (voir Partie expérimentale). De plus, si le catalyseur de cobalt est remplacé par un simple sel de cobalt  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{Cl})_2$ , la production d' $\text{H}_2$  observée est encore plus faible que celle produite par la solution **Ru**/NaHA/ $\text{H}_2\text{A}$  (1,1 M). Concernant le dérivé  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{Cl})]^+$ , comme attendu, aucune activité n'a été détectée, les traces d'hydrogène étant produites par la solution **Ru**/NaHA/ $\text{H}_2\text{A}$  (1,1 M) (**Tableau 3**).

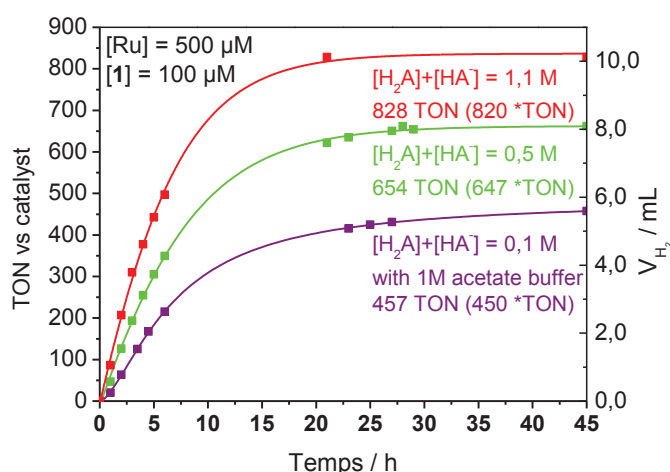
Nous avons étudié plus en détail l'activité catalytique de **1** dans l'eau, en explorant la dépendance de plus faibles concentrations de catalyseur sur l'activité catalytique. En effet, comme mentionné dans les chapitres précédents, de récentes études photocatalytiques dans l'eau avec des catalyseurs de cobalt ayant des ligands de type polypyridiniques ont montré que les  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  peuvent augmenter considérablement lorsque le ratio PS/Cat augmente en diminuant la concentration de catalyseur (voir Chapitre I, paragraphe IV).<sup>1,15-25</sup> Des  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  approchant, voire dépassant 10000 ont été obtenus dans le cas de composés incluant une ou plusieurs unités bipyridiniques avec une concentration de catalyseur très faible de 0,3 - 0,1  $\mu\text{M}$  associée à un ratio PS/Cat très élevé.<sup>18,20,26</sup> Ce phénomène a également été observé avec le complexe  $[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  en association avec **Ru** et  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  (voir chapitre précédent), mais dans une moindre mesure puisque ce système plafonne à 233  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  pour une concentration de catalyseur de 5  $\mu\text{M}$ .<sup>27</sup> De façon similaire, le système photocatalytique **Ru**/[ $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dmbpy})_2(\text{Cl})_2]^+/\text{NaHA}$  (0,55 M)/ $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M), décrit par l'équipe il y a quelques années atteint 1010  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  pour une concentration de catalyseur de 1  $\mu\text{M}$  et une concentration de **Ru** de 500  $\mu\text{M}$  (**Figure 9**).<sup>6</sup> Dans ce travail, la concentration de **Ru** a été fixée à 500  $\mu\text{M}$  et la concentration de **1** a été diminuée jusqu'à 5  $\mu\text{M}$  soit un ratio **Ru/1** de 100/1.<sup>6</sup> Pour un ratio **Ru/1** de 10/1, *i.e.* pour une concentration en catalyseur de 50  $\mu\text{M}$ , une augmentation significative du nombre de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  est observée, jusqu'à 1118, ce qui correspond à 6,92 mL de  $\text{H}_2$  (par rapport à 820  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  pour une concentration de 100  $\mu\text{M}$ ). Cependant, si la concentration de catalyseur est encore diminuée à 10  $\mu\text{M}$ , puis à 5  $\mu\text{M}$ , les  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  diminuent jusqu'à 715 et 591 respectivement. Ce résultat indique qu'un processus de désactivation se produit à basse concentration en catalyseur à ce pH, à l'inverse de ce qui est observé dans des systèmes photocatalytiques similaires impliquant les catalyseurs de Rh et Co polypyridiniques mentionnés précédemment.

Il est important de mentionner qu'aux concentrations les plus élevées en catalyseur de 100 et 50  $\mu\text{M}$ , la quantité de  $\text{H}_2$  produite par le blanc, *i.e.* une solution de **Ru**/NaHA/ $\text{H}_2\text{A}$  sans catalyseur, est négligeable (moins de 1,5%). Par ailleurs, plus la concentration diminue, plus la proportion d' $\text{H}_2$  générée directement par les solutions de blanc augmente, représentant jusqu'à 18% du volume de  $\text{H}_2$  généré à 5  $\mu\text{M}$ . Il nous paraît donc pertinent d'utiliser les valeurs de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  corrigées dans nos comparaisons  $\text{TON}_{\text{Cat}}$ . En ce qui concerne la fréquence des cycles catalytiques, comme attendu, les  $\text{TOF}_{\text{Cat}}$  augmentent progressivement lorsque l'on accroît le ratio PS/Cat en diluant la concentration du catalyseur (**Figure 9b**).



**Figure 9:** Production photocatalytique de H<sub>2</sub> en fonction du temps d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de H<sub>2</sub>A (0,55 M)/NaHA (0,55 M) à pH = 4,0 sous irradiation visible ( $\lambda = 400-700$  nm), en présence de **Ru** (500 μM) et [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**1**) à différentes concentrations en termes de (a) nombre de moles et volume de H<sub>2</sub> produit, (b) comparaison des plus faibles concentrations de **1** par rapport au blanc (sans catalyseur) et (c) représentation des \*TON<sub>Cat</sub> en fonction de la concentration de **1**.

Les performances pour la production de H<sub>2</sub> par le catalyseur de cobalt sont également dépendantes de la concentration de tampon NaHA/H<sub>2</sub>A. Il s'avère que décroître la concentration de NaHA/H<sub>2</sub>A en conservant tous les autres paramètres constants avec **1** à la concentration de 100 μM et **Ru** à 500 μM diminue les valeurs de \*TON<sub>Cat</sub> et le \*TOF<sub>Cat</sub>, bien que le système demeure très actif (Figure 10).

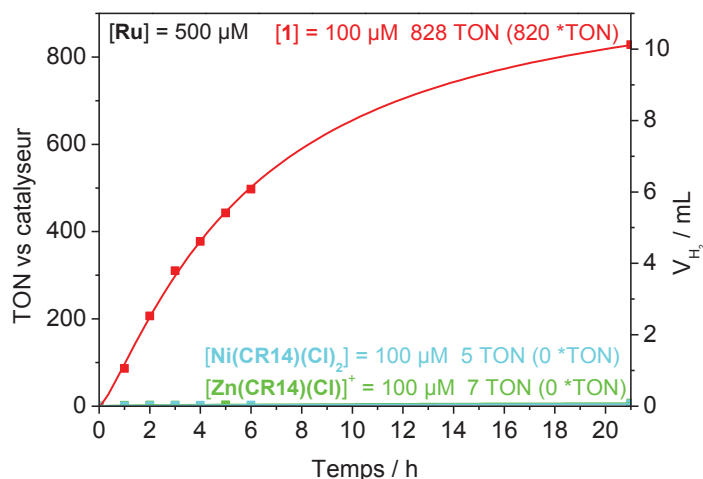


**Figure 10** : Production photocatalytique de H<sub>2</sub> en fonction du temps d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) à pH = 4,0 sous irradiation visible ( $\lambda = 400-700$  nm) en présence de **Ru** (500  $\mu$ M) et [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**1**) (100  $\mu$ M) et du tampon H<sub>2</sub>A/NaHA à différentes concentrations.

Lorsque la concentration de NaHA/H<sub>2</sub>A est divisée environ par deux (0,5 M), le nombre de turnover diminue seulement d'un tiers et lorsque la concentration de NaHA/H<sub>2</sub>A est divisée par onze (0,1 M), le nombre de \*TON<sub>Cat</sub> diminue quasiment de moitié. D'autre part, la production de H<sub>2</sub> est plus durable, particulièrement lorsque la concentration de NaHA/H<sub>2</sub>A est divisée par dix (jusqu'à 45 h) probablement parce que le \***Ru**, moins efficacement piégé par l'ascorbate, est plus stable au cours du temps. Ces conclusions sont en faveur d'un quenching réducteur de l'état excité du photosensibilisateur par l'ascorbate comme étape initiale de transfert d'électron, comme démontré par des mesures photophysiques (*vide infra*).

Nous avons également souhaité évaluer l'activité du dérivé [Ni<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>], étant donné que le complexe [Ni(CR14)]<sup>2+</sup> a été utilisé en tant qu'électrocatalyseur pour la réduction des protons dans l'eau acide (pH 2,0) par Crabtree et coll.<sup>8</sup> en 1992. Testé dans nos conditions usuelles, c'est-à-dire à la concentration de 100  $\mu$ M, en présence de 500  $\mu$ M M de **Ru**, et de 1,1 M de NaHA/H<sub>2</sub>A, ce dérivé s'est révélé totalement inactif (**Figure 11**); les traces d'hydrogène détectées provenant de la solution de **Ru**/NaHA/H<sub>2</sub>A. Par ailleurs, il est intéressant de mentionner que, en parallèle à nos travaux, les groupes de Lau et Robert ont également publié en 2014 l'activité photo- et électro-catalytique pour la production de H<sub>2</sub> du complexe [Ni(CR14)]<sup>2+</sup>, ainsi que celle d'une série similaire de complexes de nickel(II) possédant des ligands macrocycliques tétradentates N<sub>4</sub>, N<sub>3</sub>S et N<sub>3</sub>P, dans un mélange de solvant THF/H<sub>2</sub>O (9/1), en utilisant un photosensibilisateur d'iridium et la triéthylamine (TEA) comme donneur d'électron sacrificiel.<sup>9</sup> Fait intéressant, dans cette étude, la production significative de H<sub>2</sub> observée pour chaque complexe (mais aussi d'un simple sel de Ni(II)) a clairement été attribuée à la formation de nanoparticules de Ni(0). Il a été suggéré que ces nanoparticules seraient formées par démétallation qui se produirait au cours de la réduction de ces complexes à l'état formel «Ni(0)» par l'état réduit du photosensibilisateur. L'efficacité relative des différents complexes pour la production de H<sub>2</sub> a directement été corrélée à

la quantité de nanoparticules formées, ce qui indique que les nanoparticules de Ni formées seraient l'espèce catalytique active pour la réduction des protons. En outre, l'activité photocatalytique relativement inférieure des dérivés N<sub>4</sub>, [Ni(CR14)]<sup>2+</sup> inclus, comparée à celle des dérivés N<sub>3</sub>S et N<sub>3</sub>P ainsi que du simple sel de nickel(II), pourrait-être attribuée à leur stabilité plus importante dans l'état formel «Ni(0)».



**Figure 11** : Production photocatalytique de H<sub>2</sub> en fonction du temps d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de H<sub>2</sub>A(0,55 M)/NaHA(0,55 M) à pH = 4,0 sous irradiation visible ( $\lambda = 400\text{-}700$  nm) contenant Ru (500  $\mu\text{M}$ ) et le catalyseur approprié à 100  $\mu\text{M}$  : [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**1**), [Ni(CR14)(Cl)<sub>2</sub>] et [Zn(CR14)(Cl)]<sup>+</sup>.

Dans notre système photocatalytique, le potentiel de l'état réduit du photosensibilisateur **Ru** de  $-1,50$  V *versus* ECS devrait être suffisamment négatif pour réduire le complexe de Ni(II) en [Ni<sup>III</sup>(CR<sup>2-</sup>)] ( $E_{1/2} = -1,20$  V *versus* ECS) (**Tableau 1**). En comparaison avec l'étude photocatalytique réalisée dans le THF, l'absence de production de H<sub>2</sub> montre que de tels complexes de nickel ne sont pas des catalyseurs moléculaires efficaces pour la réduction des protons, et que dans l'eau à pH 4,0, le complexe de nickel est plus stable que dans le THF et de ce fait moins sujet à dégradation en nanoparticules actives pour la génération de H<sub>2</sub>.

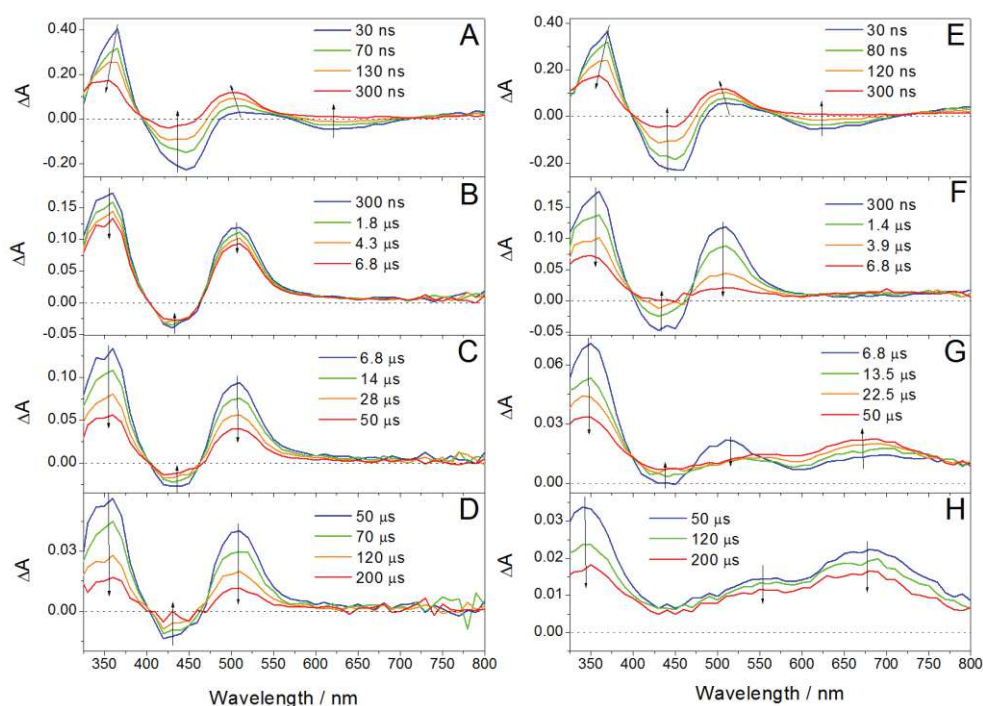
## VI Etude mécanistique du système **Ru**/[Co(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (**1**)/NaHA/ H<sub>2</sub>A par spectroscopie d'absorption transitoire.

En ce qui concerne le mécanisme photocatalytique de dégagement de H<sub>2</sub> par le système **Ru**/**1**/NaHA/H<sub>2</sub>A, l'étape initiale peut impliquer un piégeage oxydant de l'état excité du photosensibilisateur **Ru**, [Ru<sup>III</sup>(bpy)<sub>2</sub>(bpy<sup>•-</sup>)]<sup>2+</sup> (**Ru\***) par un transfert d'électron au catalyseur de cobalt [Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (*i.e.* la forme mono-réduite de **1**, *vide supra*) et/ou un piégeage réducteur de **Ru\*** par un transfert d'électron en provenance du sel d'ascorbate (voir Chapitres I et II). Une étude antérieure de notre équipe a démontré qu'avec ce système, la voie réductrice dominait la voie oxydante sous les conditions photocatalytiques utilisées.<sup>1</sup> En effet, bien que la constante cinétique bimoléculaire du piégeage oxydant par [Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> déterminée par le



tracé Stern-Volmer soit supérieure de deux ordres de grandeur comparée à celle du piégeage réducteur par NaHA ( $k_q = 5,1 \times 10^9$  et  $2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivement),<sup>1,28</sup> le mécanisme réducteur demeure plus rapide que l'oxydant ( $k_{et} = 1,1 \times 10^7$  et  $5,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , respectivement) étant donné la concentration beaucoup plus élevée d'ascorbate par rapport à celle du catalyseur (0,55 M et 100  $\mu\text{M}$ , respectivement).

L'existence du piégeage réducteur de  $\text{Ru}^*$  par NaHA a été confirmée par des expériences de photolyse par laser à l'échelle nanoseconde. Les spectres d'absorption transitoire de solutions aqueuses à pH 4,0 contenant  $\text{Ru}$  (130  $\mu\text{M}$ ), NaHA (0,55 M) et  $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M) ont été enregistrés après une excitation laser à 455 nm en absence ou en présence du catalyseur de cobalt (240  $\mu\text{M}$ ) (**Figure 12**). Immédiatement après l'impulsion laser, le spectre d'absorption transitoire initial montre la signature spectrale de l'état excité triplet MLCT du photosensibilisateur de ruthénium ( $\text{Ru}^*$ ). Comme évoqué dans le Chapitre II paragraphe V, l'état  $\text{Ru}^*$  est caractérisé par une bande d'absorption positive à 370 nm attribuée à l'absorption du radical anion du ligand bipyridine (*i.e.*  $\text{bpy}^{\cdot-}$ ) et par deux bandes négatives centrées à 450 et 625 nm, respectivement imputées à la dépopulation de la bande d'absorption de l'état initial et à la réémission de  $\text{Ru}^*$  (**Figure 12A et E**).



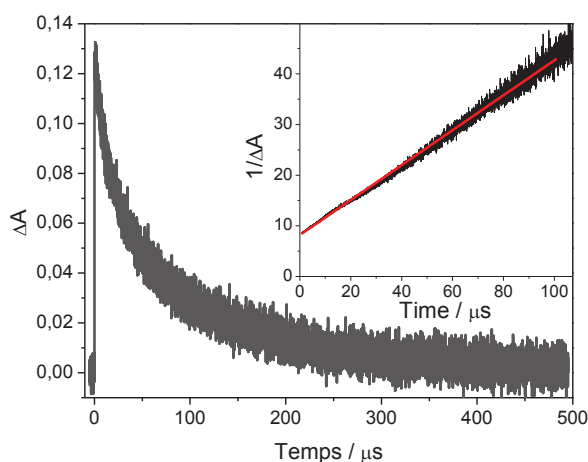
**Figure 12** : Spectres d'absorption transitoire après l'excitation par laser ( $\lambda = 455 \text{ nm}$ ) d'une solution aqueuse désoxygénée de  $\text{H}_2\text{A}$ (0,55 M)/NaHA(0,55 M) à pH = 4,0 contenant  $\text{Ru}$  (130  $\mu\text{M}$ ), en l'absence (A-D) et en présence de **1** (240  $\mu\text{M}$ ) (E-H), dans les échelles de temps de 30 - 300 ns (A, E), 300 ns - 6,8  $\mu\text{s}$  (B, F), 6,8  $\mu\text{s}$  - 50  $\mu\text{s}$  (C, G), 50  $\mu\text{s}$  - 200  $\mu\text{s}$  (D, H).

Dans la gamme de temps de 30–300 ns, la disparition du  $\text{Ru}^*$  peut être observée à 370, 450 et 625 nm, ce qui correspond respectivement à la disparition de  $\text{bpy}^{\cdot-}$ , la réapparition de l'absorption de la MLCT de l'état initial du  $\text{Ru}$ , et le déclin de l'émission de  $\text{Ru}^*$ . La constante de temps de l'extinction de  $\text{Ru}^*$  a été obtenue en lissant le déclin d'absorption aux trois longueurs d'onde par une fonction mono-exponentielle et est égale à 70 ns en l'absence du catalyseur, tandis qu'elle est légèrement plus courte (64 ns) en la présence de ce dernier. Comme observé dans le



chapitre précédent, la faible influence de la présence du catalyseur de cobalt sur la durée de décroissance du  $\text{Ru}^*$  confirme clairement que le piégeage réducteur de  $\text{Ru}^*$  par NaHA est le principal processus impliqué lors de l'étape initiale du cycle photocatalytique. Pour ce quenching, une cinétique de pseudo premier ordre est obtenue avec une décroissance mono-exponentielle. Comme conséquence de ce piégeage réducteur, la disparition de  $\text{Ru}^*$  est concomitante à l'apparition de l'état réduit de  $\text{Ru}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$  ( $\text{Ru}^{\text{I}}$ ), caractérisé par une bande positive à 510 nm, et par la génération des formes oxydées de l'ascorbate (*i.e.* les radicaux  $\text{HA}^\bullet$  et  $\text{A}^{\cdot-}$ , *vide infra*) possédant une contribution visible à 360 nm (Figure 12A et E). En considérant la concentration de  $\text{HA}^-$  et la durée de vie de  $\text{Ru}^*$  dans l'eau en l'absence d'espèces réductrices, une constante pour le transfert d'électrons bimoléculaire entre  $\text{HA}^-$  et  $\text{Ru}^*$  a été calculée à  $2,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $2,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  respectivement sans et avec le catalyseur de cobalt en solution. Un rendement quantique de formation du  $\text{Ru}^{\text{I}}$  d'approximativement 25 % a pu être déterminé (voir partie expérimentale). Des valeurs cinétiques proches ont été obtenues avec des systèmes photocatalytiques similaires utilisant  $\text{Ru}$  et l'ascorbate avec d'autres catalyseurs moléculaires de cobalt<sup>19,24,29</sup> et de rhodium.<sup>6,30,31</sup>

L'évolution de l'espèce réduite  $\text{Ru}^{\text{I}}$  et du catalyseur de cobalt peut être suivie en observant la décroissance de la bande d'absorption à 510 nm (Figure 12B-D, E-G). En l'absence du cobalt,  $\text{Ru}^{\text{I}}$  disparaît complètement et la vitesse de réapparition de  $\text{Ru}$  peut être modélisée par une fonction biexponentielle avec des constantes de temps de 11,6  $\mu\text{s}$  (40%) et 68,6  $\mu\text{s}$  (60%) (Figure 13).

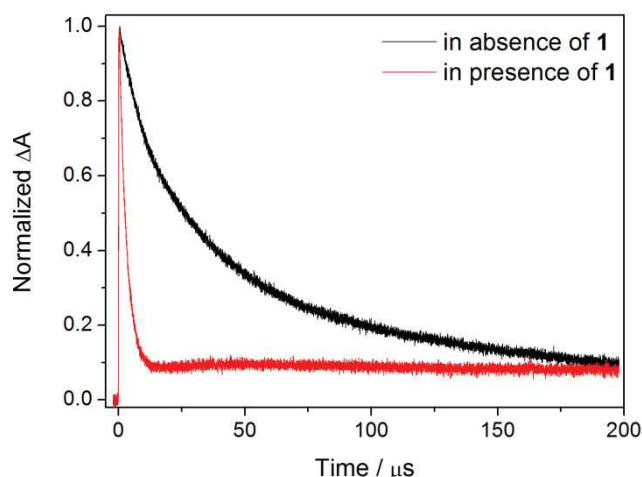


**Figure 13** : Déclin de l'absorption à 510 nm après excitation par laser ( $\lambda = 455 \text{ nm}$ ) d'une solution aqueuse désoxygénée de  $\text{H}_2\text{A}(0,55 \text{ M})/\text{NaHA}(0,55 \text{ M})$  à  $\text{pH} = 4,0$  contenant  $\text{Ru}$  ( $2,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ).  
Encart : analyse cinétique second ordre du déclin.

Cependant ce processus peut aussi être décrit par une cinétique du second ordre au vu de la dépendance presque linéaire de l'inverse du signal d'absorption transitoire en fonction du temps. Comme détaillé dans le chapitre précédent, la décroissance du  $\text{Ru}^{\text{I}}$  est le résultat d'une recombinaison des charges entre cette espèce et les différentes formes oxydées de l'ascorbate, *i.e.* le radical neutre  $\text{HA}^\bullet$ , le radical anion  $\text{A}^{\cdot-}$  et l'acide déhydroascorbique  $\text{A}$ .<sup>15,29,32-34</sup> Ce déclin

correspond à une cinétique du second ordre avec une constante de temps de  $3,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (voir Partie expérimentale).

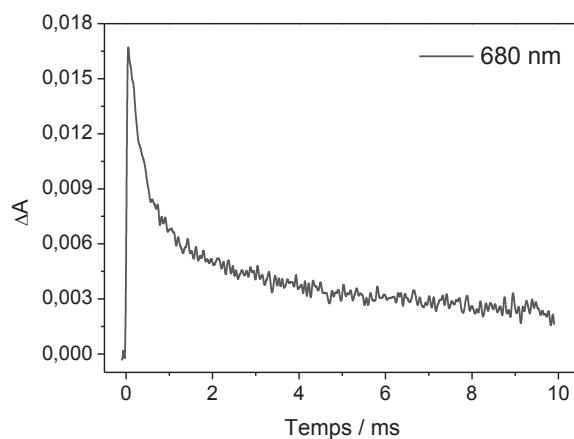
En présence du catalyseur de cobalt, la décroissance de  $\text{Ru}^{\text{I}}$  est significativement plus rapide et mono-exponentielle avec une constante de temps de  $2,93 \mu\text{s}$  (**Figure 14**), confirmant le transfert d'électron vers le catalyseur.



**Figure 14** : Déclin de l'absorption à 510 nm après excitation par laser à 455 nm d'une solution désoxygénée de  $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M) /  $\text{NaHA}$  (0,55 M) à  $\text{pH} = 4,0$  contenant  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $\text{Ru}^{\text{I}}$ ) (130  $\mu\text{M}$ ) (trajet optique = 1 cm) en absence (noir) et en présence de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]$  (240  $\mu\text{M}$ ) (rouge)

En considérant la concentration du complexe de cobalt (240  $\mu\text{M}$ ) et les composantes les plus rapides du taux de décroissance de  $\text{Ru}^{\text{I}}$  avec et sans cobalt, la constante bimoléculaire du transfert électronique entre  $\text{Ru}^{\text{I}}$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  a été estimée à  $1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Des cinétiques similaires ont été observées entre l'espèce  $\text{Ru}^{\text{I}}$  et d'autres catalyseurs tels que des cobalt polypyridiniques<sup>19-21,24,29</sup> ou des complexes de rhodium.<sup>6,30,31</sup> De plus, après quelques microsecondes, et simultanément à la disparition de la bande à 510 nm, une nouvelle large bande d'absorption entre 450 et 800 nm avec deux maxima à 540 nm et 680 nm apparaît avec une constante de temps de 20  $\mu\text{s}$  (**Figure 12G**). Cette nouvelle bande n'est pas observée en l'absence du catalyseur de cobalt et peut être de ce fait attribuée au catalyseur réduit dans son degré d'oxydation formel « $\text{Co}(\text{I})$ », qui montre une signature spectrale comparable, autour de 600 nm, dans l'acétonitrile.<sup>1</sup> Des signatures spectrales proches ont été précédemment observées avec des catalyseurs de cobalt polypyridiniques associés à  $\text{Ru}^{\text{I}}$  et  $\text{HA}^-$  par photolyse par laser à l'échelle nanoseconde. Ces signatures ont également été attribuées à l'état réduit  $\text{Co}(\text{I})$  par comparaison avec leurs spectres d'absorption obtenus en solvant organique.<sup>20,21</sup> A 50  $\mu\text{s}$ , l'espèce  $\text{Ru}^{\text{I}}$  a totalement disparu (régénération de l'état initial  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , **Figure 12G et H**) et aucune autre espèce n'est supposée posséder une bande d'absorption dans cette zone, excepté l'état réduit du catalyseur. Cette signature dans l'eau acide est relativement similaire à celle du « $\text{Co}(\text{I})$ » obtenue dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , abstraction faite de la bande d'absorption à 430 nm. Ces différences observées dans le spectre d'absorption peuvent être imputées à des changements dans la sphère de coordination du cobalt dans l'eau acide contenant  $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$  (1,1 M) par rapport à  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Le déclin de l'espèce « $\text{Co}(\text{I})$ » au cours du temps montre un comportement bi-exponentiel avec deux constantes de temps de 360

$\mu\text{s}$  (70%) et 3,9 ms (30%)(Figure 12H). Le temps de vie de l'espèce «Co(I)» est gouverné par la protonation du «Co(I)» conduisant à l'hydrure Co(III)-H qui est l'espèce clé pour le dégagement de  $\text{H}_2$ , ainsi que par des processus de recombinaison des charges avec les espèces oxydées de  $\text{HA}^-$ .<sup>21</sup>



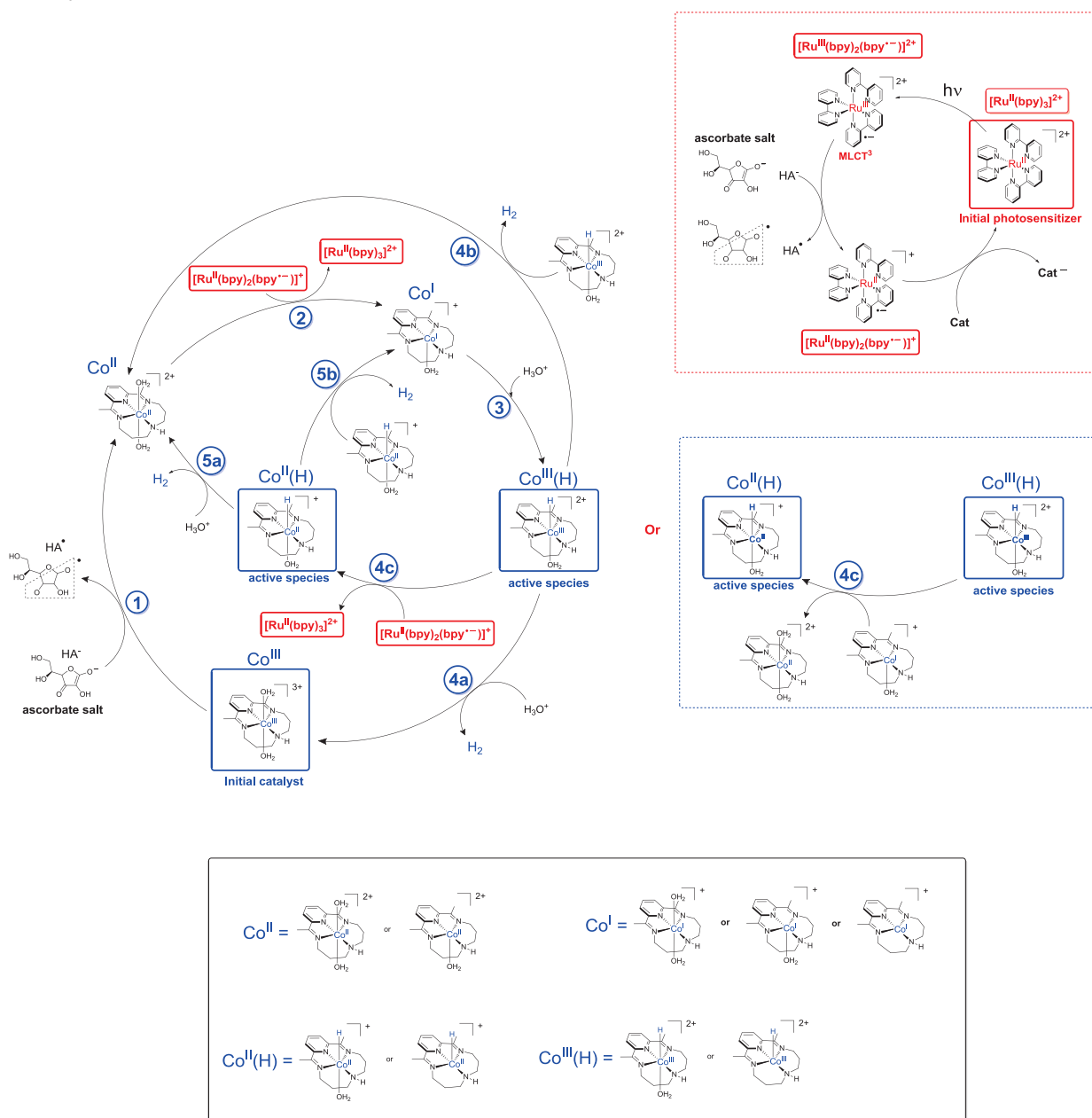
**Figure 15 :** Déclin de l'absorption à 680 nm après excitation par laser à 455 nm d'une solution désoxygénée de  $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M)/ $\text{NaHA}$  (0,55 M) à  $\text{pH} = 4,0$  contenant  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**Ru**) (130  $\mu\text{M}$ ) et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]$  (240  $\mu\text{M}$ ) (trajet optique = 1 cm).

## VII Mécanisme proposé pour la génération photocatalytique de $\text{H}_2$

Sur la base des études électrochimiques, photophysiques et théoriques, nous proposons que la première étape du cycle photocatalytique soit la réduction du photosensibilisateur excité **Ru\*** par le sel d'ascorbate (piégeage réducteur) générant l'état réduit **Ru<sup>I</sup>** et le radical ascorbate ( $\text{HA}^\bullet$ ). **Ru<sup>I</sup>** possède un potentiel rédox suffisamment négatif ( $-1,50 \text{ V}$  versus ECS) pour réduire le catalyseur Co(II) en l'espèce à bas degré d'oxydation, «Co(I)» ( $-0,85 \text{ V}$  versus ECS). Par analogie avec notre étude théorique dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (*vide supra*), le «Co(I)» pourrait se révéler être à la fois l'espèce  $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14}^\bullet)(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ . Cette espèce peut ensuite entrer dans le cycle catalytique de dégagement de  $\text{H}_2$  *via* une protonation pour générer un hydrure Co(III)-(H). Des études électrochimiques antérieures en solution aqueuse acide à  $\text{pH} 4,0$  en présence de  $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$  (conditions photocatalytiques), ont montré que seul un effet catalytique modéré était observé au potentiel du processus  $\text{Co}^{\text{II/I}}$ , tandis qu'un intense courant catalytique était localisé à un potentiel légèrement plus négatif que celui du couple  $\text{Co}^{\text{II/I}}$  (à  $E_{\text{pc}} = -0,9 \text{ V}$  versus ECS).<sup>1</sup> Cela montre qu'une réduction supplémentaire, assurée par la forme réduite du PS, **Ru<sup>I</sup>**, est nécessaire pour assurer une catalyse efficace. Cependant, l'interprétation des données électrochimiques dans l'eau pour de tels complexes de cobalt tétraaza macrocyclique n'est pas triviale. Il n'est pas certain que l'état triplement réduit «Co(0)» soit impliqué dans l'électro- ou la photocatalyse de génération d'hydrogène dans l'eau puisque le processus rédox «Co<sup>I/0</sup>», localisé à  $E_{1/2} = -1,49 \text{ V}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,

n'est pas clairement observable dans l'eau. Des processus supplémentaires pourraient se produire, comme la déprotonation de l'amine secondaire du ligand.<sup>4</sup>

En outre, il faut rappeler que durant la photocatalyse, HA<sup>-</sup> est oxydé en radical neutre HA<sup>•</sup> qui se déprotonne facilement pour former le radical anion A<sup>•-</sup>.<sup>33</sup> Cette espèce peut ensuite se dismuter en solutions aqueuses acides en HA<sup>-</sup> et en acide déhydroascorbique, A. Etant donné que cette dernière forme de l'acide ascorbique est un bon accepteur d'électron, lorsqu'elle s'accumule en solution, elle peut désactiver le processus photocatalytique en ré-oxydant Ru<sup>I</sup> en sa forme initiale Ru. Des calculs DFT sur les différents intermédiaires potentiellement impliqués dans la catalyse pourraient permettre de rationaliser ce mécanisme.



**Figure 16 :** Mécanismes possibles proposés pour la production photocatalytique d'H<sub>2</sub> par le système Ru/(1)/H<sub>2</sub>A/NaHA.

## VIII Conclusion

Les complexes de cobalt tétraaza macrocycliques contenant le fragment rédox actif pyridyldiimine représentent une classe très intéressante de catalyseur de génération d' $H_2$  dans l'eau. Dans ce chapitre, la structure électronique du dérivé aquo  $[Co^{III}(CR14)(H_2O)_2]^{3+}$  a été étudiée par des calculs DFT sous ses formes initiale et réduites,  $Co(II)$  et formelle « $Co(I)$ ». Les calculs réalisés dans l'eau au degré d'oxydation  $+II$ , favorise une géométrie octaédrique  $[Co^{II}(CR14)(H_2O)_2]^{2+}$  plutôt qu'une pyramide base carrée  $[Co^{II}(CR14)(H_2O)]^{2+}$ . Pour l'espèce monocationique « $Co(I)$ », les espèces penta- et tétracoordinées à différentes configurations électroniques et états de spin ont été considérées pour les calculs dans  $CH_3CN$ . Pour chaque géométrie, la configuration *open-shell*  $[Co^{II}(CR14^{\cdot-})(CH_3CN)_x]^+$  ( $x = 0$  ou  $1$ ) est favorisée, mais la configuration *closed-shell*  $[Co^{III}(CR14)(CH_3CN)_x]^+$  ( $x = 0$  ou  $1$ ) est proche en énergie. De ce fait, les deux structures électroniques seraient accessibles en solution.

Concernant l'activité photocatalytique du système  $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$  (**Ru**)/**1**/NaHA/ $H_2A$  dans l'eau à pH 4,0 nous avons montré que le dégagement de  $H_2$  était à la fois dépendant des concentrations en catalyseur et tampon NaHA/ $H_2A$ . Le nombre de turnover par rapport au catalyseur le plus élevé a été obtenu pour une concentration de catalyseur de  $50 \mu M$  avec un ratio PS/Cat relativement faible de 10/1. A de plus faibles concentrations en catalyseur, une diminution des  $TON_{Cat}$  a été obtenue. Cette étude souligne que le catalyseur cobalt tétraaza macrocyclique ne suit pas la tendance habituellement observée chez la plupart des catalyseurs de Co et de Rh polypyridiniques pour lesquels les valeurs les plus élevées de  $TON_{Cat}$  ont été obtenues à de très faibles concentrations en catalyseur ( $<1 \mu M$ ). En outre, diminuer la concentration de NaHA/ $H_2A$  diminue les  $TON_{Cat}^*$  et les  $TOF_{Cat}^*$ , ce qui va dans le sens d'un piégeage réducteur de l'état excité du ruthénium par l'ascorbate. Par ailleurs, il apparaît que, le dérivé nickel(II) analogue testé sous les mêmes conditions photocatalytiques, s'est révélé être totalement inactif pour la production de  $H_2$ , bien que selon les potentiels rédox, sa réduction à l'état « $Ni(0)$ » par le **Ru** réduit (**Ru<sup>I</sup>**) devrait être possible.

Finalement, l'étape-clé initiale photo-induite conduisant à la réduction du catalyseur dans le système photocatalytique **Ru**/**1**/NaHA/ $H_2A$  a été identifiée *via* une étude photophysique réalisée par spectroscopie d'absorption transitoire. En enregistrant l'évolution de la signature spectrale des états excité et réduit du photosensibilisateur (**Ru<sup>\*</sup>** et **Ru<sup>I</sup>** respectivement), nous avons clairement démontré que le premier transfert d'électron se produit de l'ascorbate vers le **Ru<sup>\*</sup>** avec une constante bimoléculaire de  $2,5 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ . Par la suite, le **Ru<sup>I</sup>** généré transfère un électron au catalyseur avec une cinétique de  $1,4 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ . Par ailleurs, la signature spectrale du catalyseur réduit « $Co(I)$ » a été observée et la disparition de cette espèce est corrélée à son implication dans le cycle catalytique de génération de  $H_2$  et à la recombinaison des charges avec les formes oxydées de l'ascorbate.

## Bibliographie

- (1) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (40), 17544–17552.
- (2) Gimbert-suriñach, C.; Albero, J.; Stoll, T.; Fortage, J.; Collomb, M.; Deronzier, A.; Palomares, E.; Llobet, A. **2014**, 1–12.
- (3) Tinnemans, A. H. A.; Koster, T. P. M.; Thewissen, D. H. M. W.; Mackor, A. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1984**, *103* (10), 288–295.
- (4) McCrory, C. C. L.; Uyeda, C.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (6), 3164–3170.
- (5) Leung, C. F.; Chen, Y. Z.; Yu, H. Q.; Yiu, S. M.; Ko, C. C.; Lau, T. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36* (18), 11640–11645.
- (6) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (2), 782–792.
- (7) Lacy, D. C.; McCrory, C. C. L.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (10), 4980–4988.
- (8) Efros, L. L.; Thorp, H. H.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *31* (9), 1722–1724.
- (9) Chen, L.; Chen, G.; Leung, C. F.; Yiu, S. M.; Ko, C. C.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Robert, M.; Lau, T. C. *ACS Catal.* **2015**, *5* (1), 356–364.
- (10) Long, K. M.; Busch, D. H. *J. Coord. Chem.* **1974**, *4* (2), 113–123.
- (11) Long, K. M.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (3), 505–512.
- (12) Che, C.-M.; Mak, S.-T.; Lee, W.-O.; Fung, K.-W.; Mak, T. C. W. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1988**, No. 8, 2153–2159.
- (13) Ghosh, M.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Dalt. Trans.* **2010**, 39 (8), 1996–2007.
- (14) Brown, G. M. G. M.; Brunshwig, B. S. B. S.; Creutz, C.; Endicott, J. F. J. F.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (5), 1298–1300.
- (15) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Kopelent, R.; Probst, B.; Buchwalder, C.; Brandstätter, M.; Hamm, P.; Alberto, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (1), 59–64.
- (16) Singh, W. M.; Baine, T.; Kudo, S.; Tian, S.; Ma, X. A. N.; Zhou, H.; Deyonker, N. J.; Pham, T. C.; Bollinger, J. C.; Baker, D. L.; Yan, B.; Webster, C. E.; Zhao, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (24), 5941–5944.
- (17) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. *Dalt. Trans.* **2013**, 42 (2), 334–337.
- (18) Bachmann, C.; Guttentag, M.; Spingler, B.; Alberto, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (10), 6055–6061.
- (19) Natali, M.; Luisa, A.; Iengo, E.; Scandola, F. *Chem. Commun. (Camb)* **2014**, 50 (15), 1842–1844.
- (20) Khnayzer, R. S.; Thoi, V. S.; Nippe, M.; King, A. E.; Jurss, J. W.; El Roz, K. A.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Castellano, F. N. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1477–1488.
- (21) Singh, W. M.; Mirmohades, M.; Jane, R. T.; White, T. a; Hammarström, L.; Thapper, A.; Lomoth, R.; Ott, S. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (77), 8638.
- (22) Nippe, M.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; Zee, D. Z.; Olaiya, B. S.; Head-Gordon, M.; Chang, C. J.; Castellano, F. N.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (10), 3934.
- (23) Bachmann, C.; Probst, B.; Guttentag, M.; Alberto, R. *Chem Commun* **2014**, 50 (51), 6737–6739.
- (24) Deponti, E.; Luisa, A.; Natali, M.; Iengo, E.; Scandola, F. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (43), 16345–16353.
- (25) Vennampalli, M.; Liang, G.; Katta, L.; Webster, C. E.; Zhao, X. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (19), 10094–10100.
- (26) Lucarini, F.; Pastore, M.; Vasylevskyi, S.; Varisco, M.; Solari, E.; Crochet, A.; Fromm, K. M.; Zobi, F.; Ruggi, A. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (28), 6768–6771.
- (27) Lo, W. K. C.; Castillo, C. E.; Gueret, R.; Fortage, J.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Thomas, F.; McAdam, C. J.; Jameson, G. B.; McMorrán, D. A.; Crowley, J. D.; Collomb, M.-N.; Blackman, A. G. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (9), 4564–4581.
- (28) Creutz, C.; Sutin, N.; Brunshwig, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (5), 1297–1298.



- (29) Shan, B.; Baine, T.; Ma, X. A. N.; Zhao, X.; Schmehl, R. H. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (9), 4853–4859.
- (30) Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (3), 728–731.
- (31) Stoll, T.; Gennari, M.; Fortage, J.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Poizat, O.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53 (6), 1654–1658.
- (32) Chan, S.-F.; Chou, M.; Creutz, C.; Matsubara, T.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (2), 369–379.
- (33) Stoll, T.; Castillo, C. E.; Kayanuma, M.; Sandroni, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Collomb, M. N. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 304–305, 20–37.
- (34) Natali, M.; Argazzi, R.; Chiorboli, C.; Iengo, E.; Scandola, F. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19 (28), 9261–9271.



# Chapitre IV

---

Propriétés électrochimiques, spectroscopiques du complexe de cobalt(II) pentaaza macrocyclique et utilisation comme catalyseur en photocatalyse de production de H<sub>2</sub> en association avec le photosensibilisateur [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

---

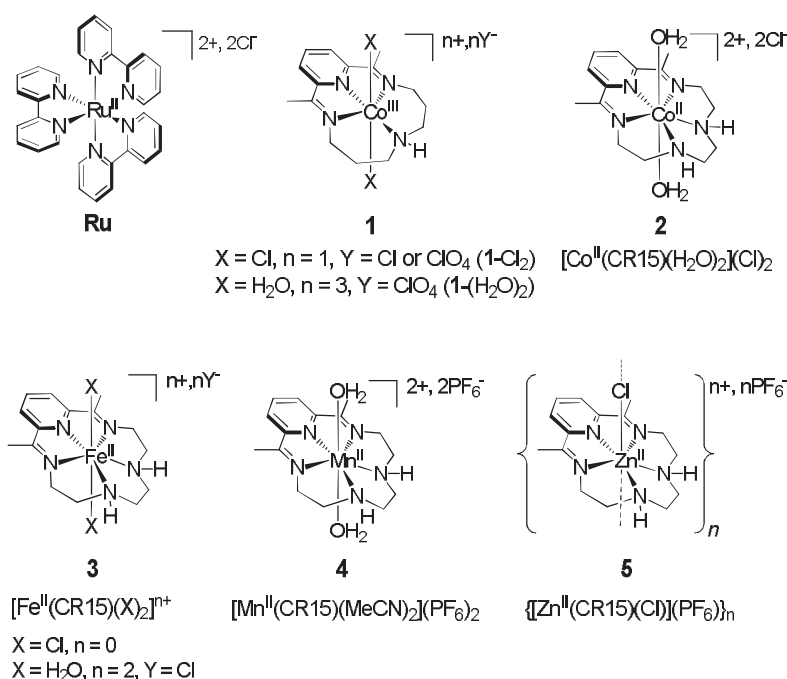


## I Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit un catalyseur de cobalt tétraazamacrocyclique  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$  très efficace pour la réduction des protons dans l'eau. Durant cette période, la majorité des catalyseurs de cobalt publiés était basée sur des ligands polypyridiniques avec la présence ou non d'une bipyridine dans la sphère de coordination et les catalyseurs macrocycliques étaient peu étudiés, malgré leur efficacité.

Dans ce contexte-là, nous avons tenté d'améliorer les performances de notre catalyseur tétraazamacrocyclique de cobalt, le  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$ , ce dernier étant particulièrement efficace et stable comme nous l'avons montré au précédent chapitre.<sup>1</sup> En s'inspirant du site actif de l'hydrogénase FeFe, qui utilise un fragment 2-aza-propane-1,3-dithiolate comme relais de protons assistant la catalyse,<sup>2,3</sup> nous avons souhaité modifier le ligand CR14 dans ce sens. Nous avons donc agrandi le macrocycle en ajoutant une deuxième amine secondaire (-NH-), dans l'optique d'obtenir une fonction «labile» pouvant agir en tant que relais de protons (*vide infra*). Nous avons ainsi synthétisé le complexe de cobalt(II),  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2$  (**2**), portant ce ligand étendu pentaazamacrocyclique CR15 (CR15 = 2,13-diméthyl-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaène) ainsi que les complexes analogues de fer (II) (**3**), de manganèse (II) (**4**), et de zinc (II) (**5**) (**Schéma 1**). L'utilisation du ligand CR15 ayant été publiée pour la première fois par Busch dans les années 70.<sup>4,5</sup> L'équipe de Khan a également publié la synthèse et la caractérisation de nombreux complexes de métaux de transition, alcalino-terreux et de post transition avec ce ligand au début des années 90.<sup>6,7</sup> Par ailleurs, en parallèle à nos travaux, les complexes de cobalt (II) (**2**) et fer (III) (**3**) ont été publiés par les groupes de M. Robert et T. Lau comme catalyseurs actifs pour la réduction électrocatalytique et photocatalytique du  $\text{CO}_2$  en milieu organique.<sup>8</sup>

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement la synthèse et la caractérisation des complexes **2-5**, ainsi que leurs propriétés électrochimiques en solvant organique et aqueux. Les espèces de cobalt à bas degré d'oxydation jouant un rôle primordial dans le mécanisme catalytique pour la production d' $\text{H}_2$ , nous nous sommes en particulier intéressés à la génération électrochimique de l'état réduit cobalt(I) du complexe **2** dans l'acétonitrile, à sa caractérisation spectroscopique ainsi qu'à l'évaluation de sa structure électronique par DFT. Nous aborderons ensuite l'activité catalytique des complexes pour la réduction des protons photo-induite en milieu aqueux en association avec le photosensibilisateur  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**Ru**) et le tampon acide ascorbique/ascorbate de sodium ( $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ ). Nous comparerons notamment l'activité de **2** à celle de son homologue **1** afin d'évaluer si l'introduction d'un groupement amine supplémentaire potentiellement labile améliore l'activité photocatalytique. Enfin, des études photophysiques et notamment par absorption transitoire permettront d'établir les premières étapes du cycle photocatalytique du système **Ru/2/H<sub>2</sub>A/NaHA** en milieu aqueux.



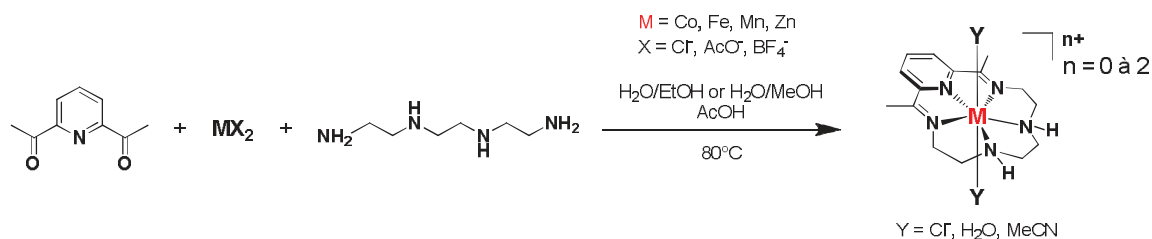
**Schéma 1** : Structures des complexes métalliques 1-5 étudiés dans ce chapitre et du photosensibilisateur  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  (**Ru**).

## II Synthèse et caractérisation des complexes macrocycliques portant le ligand CR15

Comme pour les complexes analogues avec le ligand CR14, la synthèse de ces complexes repose sur les travaux pionniers de Busch des années 60.<sup>4</sup> Des complexes métalliques portant ce ligand CR15 ont déjà été publiés, notamment avec le fer, le manganèse et le cobalt, ainsi que d'autres métaux.<sup>6,7,9</sup> Les structures cristallographiques des complexes  $[Co^{II}(CR15)(H_2O)_2]Cl_2$  (**2**),  $[Mn^{II}(CR15)(H_2O)_2](PF_6)_2$  et  $[Fe^{III}(CR15)(Cl)_2](ClO_4)$  ont été publiées respectivement par les groupes de Khan en 1990,<sup>6</sup> Wang en 2014,<sup>9</sup> et Robert en 2015.<sup>8</sup>

Ces synthèses «one pot» reposent sur un effet template fourni par le cation métallique et permettant un préagencement des différents synthons (voir Chapitre III). Ainsi, un équivalent de 2,6-diacétylpyridine forme un premier complexe avec le cation métallique à l'état d'oxydation +II dans un mélange eau/méthanol (ou eau/éthanol), puis l'ajout de la triéthylènetétraamine permet la formation du complexe macrocyclique par condensation (**Schéma 2**). En ce qui concerne le complexe de fer (II), celui-ci s'oxydant à l'air, la synthèse a été réalisée sous atmosphère inerte en boîte à gants sèche.

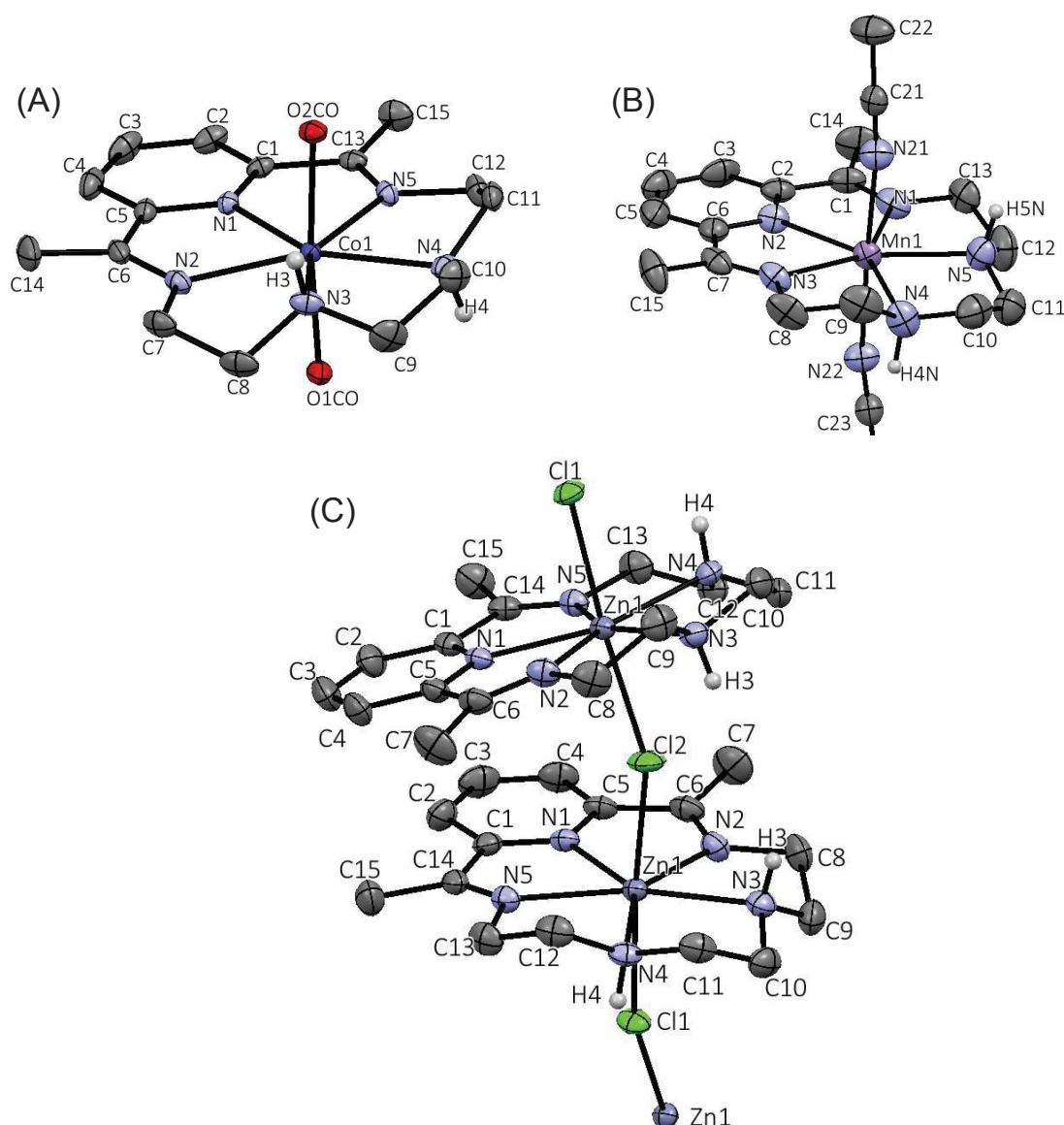
Tous les complexes ont été caractérisés par spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Seul le complexe de zinc, diamagnétique, a pu être caractérisé par  $^1H$  RMN. Des cristaux de qualité suffisante pour une analyse en diffraction des rayons X ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'eau pour le complexe de cobalt, et dans le cas des complexes de zinc et de manganèse, par diffusion lente d'éther dans une solution des complexes dans l'acétonitrile.



### Schéma 2 : Voie de synthèse utilisée pour les complexes 2-5.

La représentation ORTEP de ces complexes est présentée **Figure 1**. Dans le cas du dérivé de fer, **3**, la qualité des cristaux s'est révélée insuffisante pour permettre la résolution de la structure. Cependant, l'analyse élémentaire et la spectrométrie de masse semblent indiquer que le cation  $\text{Fe}^{2+}$  serait coordonné par deux ligands axiaux, chloro ou aquo, et par les cinq atomes d'azotes du ligand CR15 dans le plan équatorial, aboutissant à une structure bipyramide pentagonale similaire à celle publiée récemment pour le complexe analogue  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CR15})(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)$ .<sup>8</sup> Les complexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2$  (**2**) et  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**) ont cristallisé dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  (**Tableau S3**) et présentent tous deux une structure de bipyramide à base pentagonale avec les cinq atomes d'azotes notés  $N_{\text{eq}}$  (*i.e.*  $N_{\text{pyridine}}$ ,  $N_{\text{imine}}$  et  $N_{\text{amine}}$ ) du ligand formant la base (**Figure 1A, B**), similairement aux structures déjà publiées de **2** par Wang,<sup>9</sup> et de  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$  par le groupe de Khan en 1990.<sup>6</sup> A noter qu'une sphère de coordination de sept est assez rare pour le cobalt, bien qu'un exemple ait été publié récemment pour un complexe de cobalt polypyridinique.<sup>10</sup> La structure du complexe de zinc, n'a jamais été publiée dans la littérature. Ce complexe a cristallisé dans le groupe d'espace  $Fddd'$ , et présente une structure polymérique où chaque monomère est constitué d'une molécule de  $[\text{Zn}(\text{CR15})(\text{Cl})]^+$  pyramide base pentagonale, reliés par des liaisons  $\text{Zn}-\text{Cl}$  (**Figure 1C** et **Tableau S3**). Quoi qu'il en soit, les données de spectrométrie de masse semblent indiquer que ce polymère se dissocie en solution pour aboutir à un cation zinc (II) hexacoordiné avec un seul chlore qui demeure coordonné en position apicale.

Les longueurs de liaison  $\text{Co}-N_{\text{eq}}$  du complexe **2** comprises entre 2,181 Å et 2,266 Å, sont proches de celles obtenues par Wang (de 2,1939 Å à 2,273 Å). Dans le cas des complexes de manganèse, **4**, et zinc, **5**, les liaisons métal- $N_{\text{eq}}$  sont comprises respectivement entre 2,262 Å et 2,317 Å, et 2,224 Å et 2,282 Å (**Tableau S4**). L'augmentation des longueurs de liaisons selon l'ordre  $2 < 5 < 4$  est cohérente avec les rayons de Van der Waals des centres métalliques correspondants ( $r(\text{Co}) = 1,26$  Å;  $r(\text{Zn}) = 1,29$  Å;  $r(\text{Mn}) = 1,39$  Å). **2** présente des longueurs de liaison métal-ligand ( $\text{Co}-\text{O}$ ) axial de 2,157 et 2,163 Å avec un angle  $\text{O1}-\text{Co}-\text{O2}$  de  $175,37^\circ$ , valeurs encore une fois proche de celles obtenues par Wang.<sup>9</sup>



**Figure 1** : Représentation ORTEP avec les ellipsoïdes thermiques à 50 % de probabilité des cations (A)  $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (**2**), (B)  $[\text{Mn}(\text{CR15})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  (**4**) et (C) de deux unités du polymère  $\{\text{Zn}(\text{CR15})(\text{Cl})\}_n^{n+}$  (**5**). Les atomes d'hydrogène, excepté ceux des amines secondaires, sont omis à des fins de clarté.

Dans le cas de **4**, les distances Mn–N<sub>ax</sub> de 2,311 et 2,356 Å sont plus longues, ce qui est en accord à la fois avec le caractère moins donneur du ligand acétonitrile et du rayon de Van der Waals du manganèse. Dans le cas du complexe de zinc, **5**, la distance Zn–Cl de 2,465 Å est plus élevée qu'attendu étant donné le caractère plus donneur du ligand Cl<sup>-</sup> par rapport aux ligands MeCN ou H<sub>2</sub>O. Cela peut s'expliquer par la structure cristalline particulière de ce complexe, puisque sa forme de polymère implique le partage de l'anion chlorure entre deux centres métalliques, qui se retrouve à équidistance entre deux atomes de zinc. Enfin dans le cas des trois complexes, les atomes d'azote du fragment pyridine-diimine (N(1), N(2) et N(5) pour **2** et **5**, N(3), N(2) et N(1) pour **4**) sont proches du plan équatorial (0 – 3,5°) tandis les atomes d'azote des amines aliphatiques (N(3) et N(4) pour **2** et **5**, N(4) et N(5) pour **4**) subissent une variation plus

significative (2 – 6,3°). Ainsi la partie aromatique du ligand est quasiment coplanaire avec le métal, tandis que la partie aliphatique, moins rigide, montre une dispersion des atomes de part et d'autre du plan équatorial.

### III Propriétés électrochimiques des complexes 2–5

Les propriétés électrochimiques des complexes 2-5 ont été étudiées dans l'acétonitrile sous atmosphère inerte (**Figures 2 et 3**), dans le cas du complexe 2, ses propriétés électrochimiques ont également été étudiées dans l'eau en présence du tampon acide ascorbique (H<sub>2</sub>A)/ ascorbate (NaHA) (**Figure 6**).

#### III.1. Description générale des voltammétries cycliques des complexes

Le **Tableau 1** rassemble les potentiels rédox des complexes 1-5. Dans un premier temps, nous discuterons des voltammétries cycliques des différents complexes. L'état réduit Co(I) du complexe 2 sera ensuite généré par électrolyse, ses propriétés spectroscopiques comparées à celles de l'état réduit du complexe à ligand tétraazamacrocyclique, 1, et sa structure électronique étudiée par DFT.

Comparé à ceux complexe tétraazamacrocyclique [Co<sup>III</sup>(CR14)(X)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> (1), les potentiels des deux vagues de réduction de 2 sont déplacées cathodiquement d'environ 400 mV pour «Co<sup>II/I</sup>» ( $E_{1/2} = -0,79$  V pour 1-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et  $E_{1/2} = -0,86$  V pour 1-(Cl)<sub>2</sub>) et 80 mV pour «Co<sup>I/0</sup>» ( $E_{1/2} = -1,79$  V pour 1-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et 1-(Cl)<sub>2</sub>) (**Tableau 1**).<sup>12</sup> Ces déplacements sont cohérents avec l'ajout d'une deuxième amine secondaire, provoquant une augmentation du champ de ligand qui va accroître le gap HOMO/LUMO.

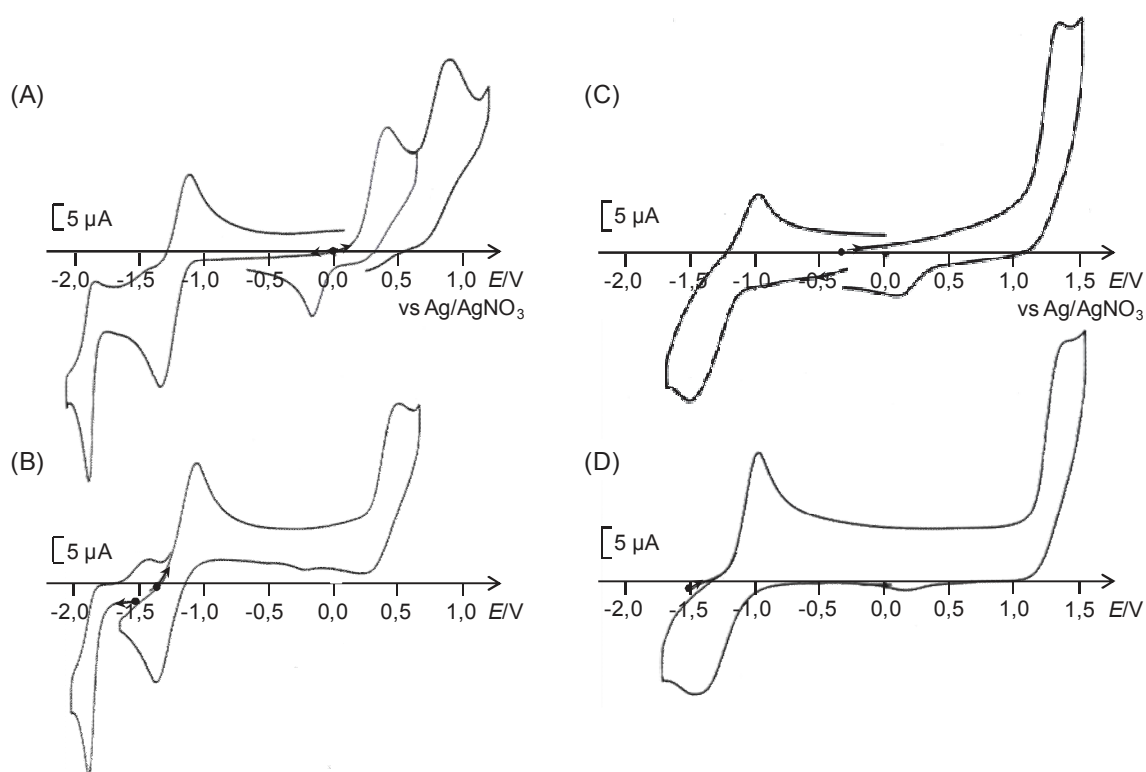
**Tableau 1** : Potentiels électrochimiques des complexes 1–5 et du photosensibilisateur Ru dans MeCN + 0,1 M [Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> vs Ag/AgNO<sub>3</sub>.  $E_{1/2} = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$ .  $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$ .

Composé	Potentiels /V ( $\Delta E_p$ /mV) vs Ag/AgNO <sub>3</sub>		
[Co <sup>II</sup> (CR15)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> (2)	$E_{p_a} = +0,36$ V $E_{p_c} = -0,14$ V (Co <sup>III/II</sup> )	$E_{p_c} = -1,23$ V $E_{p_a} = -1,12$ V (Co <sup>III</sup> ou CR/CR <sup>*</sup> )	$E_{1/2} = -1,87$ V (60) (CR/CR <sup>*</sup> or CR <sup>*</sup> /CR <sup>2-</sup> )
[Co <sup>II</sup> (CR15)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> (2) <sup>a</sup>	$E_{p_a} = +1,27$ V $E_{p_c} = +0,1$ V (Co <sup>III/II</sup> )	$E_{p_c} = -1,48$ V $E_{p_a} = -0,95$ V (Co <sup>III</sup> ou CR/CR <sup>*</sup> )	$E_{1/2} = -1,88$ V (70) (CR/CR <sup>*</sup> or CR <sup>*</sup> /CR <sup>2-</sup> )
[Co <sup>III</sup> (CR14)Cl <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) (1) <sup>1</sup>	$E_{1/2} = -0,41$ V (90) (Co <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -0,86$ V (110) (Co <sup>III</sup> ou CR/CR <sup>*</sup> )	$E_{1/2} = -1,79$ V (70) (CR/CR <sup>*</sup> or CR <sup>*</sup> /CR <sup>2-</sup> )
[Co <sup>III</sup> (CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (1) <sup>1</sup>	$E_{1/2} = -0,32$ V (500) (Co <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -0,79$ V (80) (Co <sup>III</sup> ou CR/CR <sup>*</sup> )	$E_{1/2} = -1,79$ V (0) (CR/CR <sup>*</sup> or CR <sup>*</sup> /CR <sup>2-</sup> )
[Fe <sup>II</sup> (CR15)Cl <sub>2</sub> ] ou [Fe <sup>II</sup> (CR15)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> (3)	$E_{1/2} = -0,53$ V (60) (Fe <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -1,65$ V (60) (CR/CR <sup>*</sup> )	$E_{1/2} = -1,87$ V (130) (CR <sup>*</sup> /CR <sup>2-</sup> )
[Mn <sup>II</sup> (CR15)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (4)	$E_{1/2} = +0,84$ V (40) (Mn <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -1,58$ V (40) (CR/CR <sup>*</sup> )	$E_{1/2} = -1,82$ V (30) (CR <sup>*</sup> /CR <sup>2-</sup> )
{[Zn <sup>II</sup> (CR15)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> }(5)	-	$E_{p_c} = -1,66$ V (CR/CR <sup>*</sup> )	$E_{1/2} = -1,85$ V (40) (CR <sup>*</sup> /CR <sup>2-</sup> )
[Ru <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4</sup> (Ru)	$E_{1/2} = +0,98$ V (80) (Ru <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -1,64$ V (60) (bpy/bpy <sup>*</sup> )	$E_{1/2} = -1,83$ V (60) (bpy <sup>*</sup> /bpy <sup>2-</sup> )

<sup>a</sup> Dans MeCN or CD<sub>3</sub>CN + 0.1 M NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.

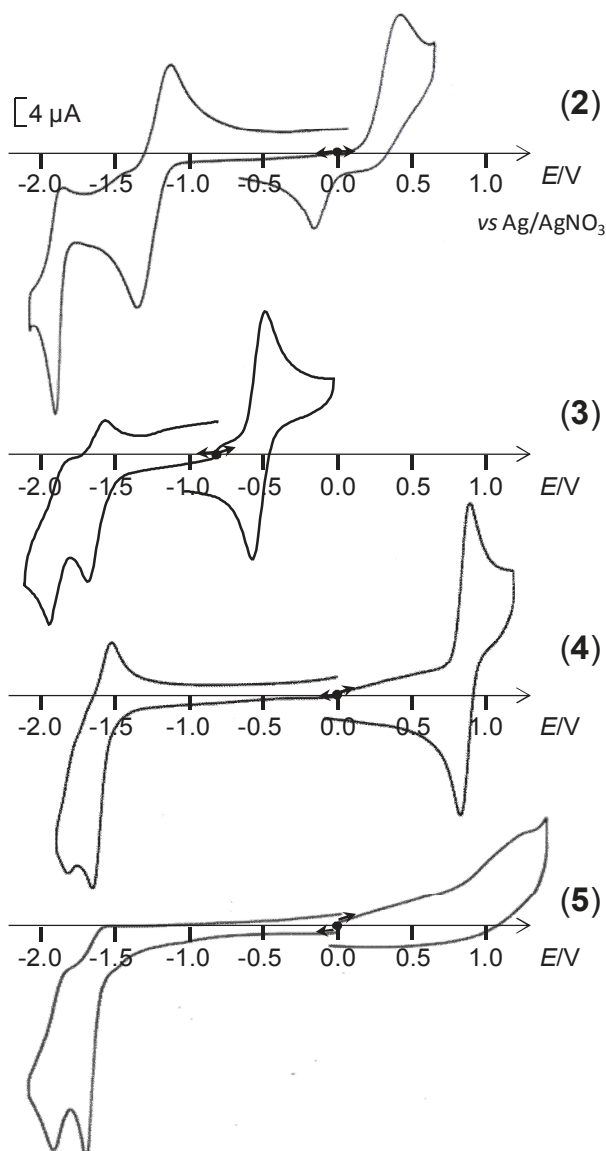


La voltammétrie cyclique du complexe de cobalt **2** présente plusieurs processus rédox à un électron dans MeCN, 0,1 M[Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub>. Le premier processus d'oxydation, irréversible ( $E_{p_a} = +0,36$  V ;  $E_{p_c} = -0,14$  V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>) est clairement centré sur le métal et il est attribué au couple Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup>. Les deux processus successifs quasi-réversibles observés en réduction sont attribués formellement aux couples «Co<sup>II</sup>/Co<sup>I</sup>» ( $E_{p_a} = -1,23$  V) et «Co<sup>I</sup>/Co<sup>0</sup>» ( $E_{1/2} = -1,87$  V). Ces processus peuvent être en effet centrés soit sur le métal soit sur le ligand, le fragment pyridine-bisimine pouvant potentiellement être réduit deux fois.<sup>1,11</sup> Par ailleurs, le processus mono-électronique irréversible additionnel observé à  $E_{p_a} = +0,84$  V correspond au potentiel d'oxydation des anions chlorures. L'intensité de cette vague indique qu'un seul contre-anion chlorure est présent en solution, le second étant de ce fait coordiné au centre métallique. L'espèce présente en solution serait donc le complexe [Co<sup>II</sup>(CR15)(CH<sub>3</sub>CN)(Cl)]<sup>+</sup>. L'addition de NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> dans le milieu permet la formation *in situ* du complexe [Co<sup>II</sup>(CR15)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>2+</sup> par précipitation des anions chlorures sous forme de NaCl. La voltammétrie cyclique résultante montre un processus Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup> fortement déplacé vers des potentiels plus positifs, en accord avec le caractère bien moins donneur des ligands MeCN comparé à l'anion Cl<sup>-</sup> (**Figure 2C et D**). La vague d'oxydation Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup> se retrouve ainsi située à  $E_{p_a} = +1,31$  V et devient quasiment irréversible. En revanche, les processus de réduction «Co<sup>II</sup>/Co<sup>I</sup>» et «Co<sup>I</sup>/Co<sup>0</sup>» ne sont guère affectés par ce changement de ligand, ce qui indique que le ligand chlorure est libéré au cours du processus de réduction de Co(II) en Co(I).



**Figure 2** : Voltammétries cycliques sur électrode de carbone ( $\varnothing = 3$  mm) à  $v = 100$  mV/s du complexe [Co(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (1 mM) (**2**) dans : (A) et (B) MeCN + 0,1 M [Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> (A) et après électrolyse à -1,44 V conduisant à la formation de Co(I) (B); et (C) et (D) CD<sub>3</sub>CN + 0,1 M NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (C) et après électrolyse à -1,50 V conduisant à la formation de Co(I) (D).

Les voltammétries cycliques des complexes de fer et de manganèse, **3** et **4**, présentent en oxydation un système réversible  $M^{III/II}$ , respectivement à  $E_{1/2} = -0,53$  V et  $E_{1/2} = 0,84$  V (**Figure 3**). Dans le cas du complexe **3**, l'absence de processus dans la région anodique ( $E > 0$  V) permet d'affirmer que les deux ligands chlorure demeurent coordonnés au centre métallique, les ions chlorures libres en solution s'oxydant irréversiblement à environ 0,9 V. L'écart de potentiel très important entre les couples  $M^{III/II}$  des complexes **3** et **4** (environ 1,4V) est également en faveur d'une rétention des ligands chlorures, qui de par leur effet donneur d'électrons rendent le complexe **3** beaucoup plus facilement oxydable.

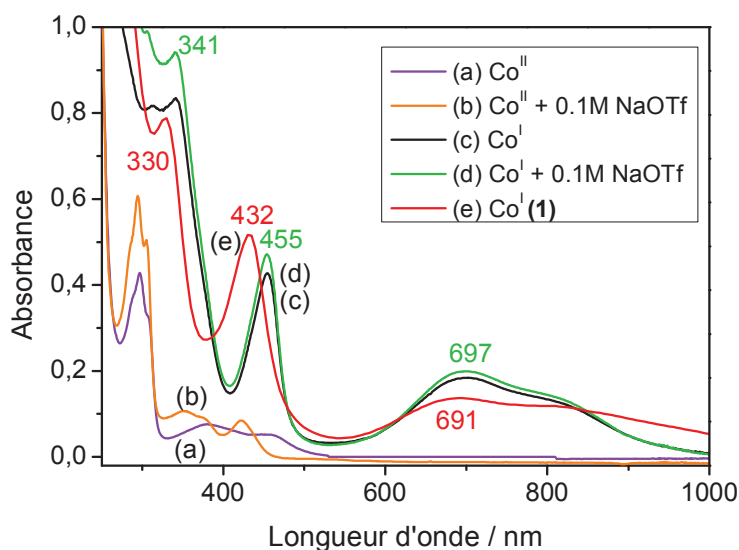


**Figure 3** : Voltammétries cycliques sur électrode de carbone ( $\varnothing = 3$  mm) à  $v = 100$  mV/s de solutions 1mM des complexes  $[Co^{II}(CR15)(H_2O)_2](Cl)_2$  (**2**),  $[Fe^{II}(CR15)(Cl)_2]$  (**3**),  $[Mn^{II}(CR15)(MeCN)_2](PF_6)_2$  (**4**), et  $\{[Zn^{II}(CR15)(Cl)](PF_6)\}_n$  (**5**) dans MeCN + 0,1 M  $[Bu_4N]ClO_4$ .

Par ailleurs, ces deux complexes montrent en réduction deux processus quasi réversible attribués à la formation des états mono- et bis-réduits du ligand CR15. Les couples CR15/CR15<sup>•-</sup> et CR15<sup>•-</sup>/CR15<sup>2-</sup> sont localisés respectivement à  $E_{1/2} = -1,58$  V et  $E_{1/2} = -1,65$  V pour **3**, et à  $E_{1/2} = -1,82$  V et  $E_{1/2} = -1,87$  V pour **4**. Dans le cas du complexe de zinc, **5**, à l'instar de son homologue [Zn(CR14)(Cl)]<sup>+</sup>, seuls les processus centrés sur le ligands sont observés en réduction à  $E_{pc} = -1,65$  V et  $E_{1/2} = -1,85$  V, le cation métallique Zn(II) étant rédox innocent au sein de ce complexe (**Figure 3**).

### III.2. Electrogénération de l'état réduit du complexe [Co(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**2**) dans MeCN, caractérisation spectroscopique et étude de sa structure électronique par DFT

Comme évoqué précédemment, l'état réduit Co(I) joue un rôle prépondérant dans la catalyse photo-induite de réduction des protons. De ce fait, nous avons évalué la stabilité du degré d'oxydation Co(I) du complexe **2** dans MeCN par électrolyse exhaustive. Cette espèce a pu être générée quantitativement par électrolyse exhaustive à  $-1,44$  V Ag/AgNO<sub>3</sub>, dans le cas du complexe [Co<sup>II</sup>(CR15)(CH<sub>3</sub>CN)Cl]<sup>+</sup> ou à  $-1,5$  V dans le cas de l'espèce [Co<sup>II</sup>(CR15)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, comme le montrent les voltammétries cycliques des solutions vertes résultantes (**Figure 2B et D**).

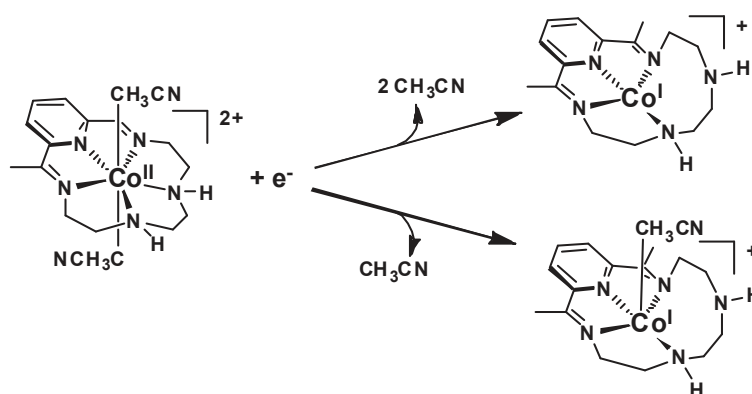


**Figure 4 :** Spectres d'absorption UV-Visible de solutions de MeCN + 0,1 M [Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> (a, b et e) ou MeCN + 0,1 M NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (c et d) de 1 mM de **2** avant (a et b) et après (c et d) une électrolyse exhaustive à  $-1,44$  V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>, et contenant **1** (1 mM) après un électrolyse exhaustive à  $-1,1$  V (e).

Ces solutions sont très stables et peuvent être conservées plusieurs jours sous atmosphère inerte, ce qui atteste de la stabilité de l'espèce Co(I), comme précédemment observé dans le cas du complexe **1**.<sup>1,12</sup> Les spectres UV-Visible de ces espèces présentent deux bandes d'absorption intenses à 341 et 455 nm et une autre plus large à 697 nm (épaulement à 820 nm)

(Figure 4, spectres c, d). Ceci indique une sphère de coordination identique à l'état Co(I) et donc qu'aucun ligand axial chlorure ne demeure coordonné au centre métallique. Par ailleurs, ces spectres UV-Visible sont également très semblables à celui de l'état Co(I) du complexe **1** (Figure 4, spectre (e)). Cette similarité révèle un environnement proche pour le cation métallique à l'état d'oxydation Co(I) dans les deux complexes, *i.e.* soit une pyramide base carrée possédant un ligand apical ( $\text{CH}_3\text{CN}$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>13,14</sup> ou éventuellement une géométrie plan carrée sans ligand apical.<sup>1</sup> Ceci implique que pour **2**, au cours du processus de réduction de Co(II) à Co(I), l'une des amines secondaires du ligand CR15 serait décoordonnée et seulement quatre azotes demeureraient coordonnées au centre métallique (Schéma 3).

L'excellente stabilité de l'espèce Co(I) a rendu possible l'étude de sa structure par  $^1\text{H}$  RMN. La décoordination a en effet été observée indirectement sur le spectre RMN de la solution de l'espèce Co(I) électrogénérée par électrolyse de **2** dans  $\text{CD}_3\text{CN} + 0,1\text{M NaCF}_3\text{SO}_3$ . En effet, nous pouvons observer une séparation des signaux aliphatiques due à la rupture de la symétrie du ligand induite par la décoordination de l'amine (Figure S1). Cette séparation n'est pas observée sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du dérivé zinc, **5**, pour lequel le ligand reste quasiment plan et penta-coordiné au métal (Figure S2).

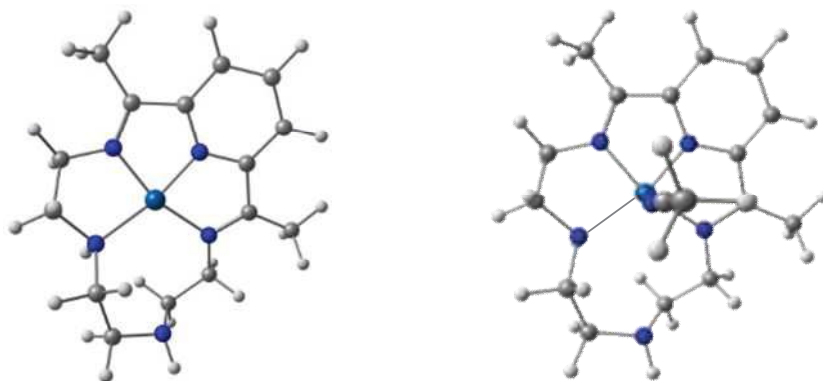


**Figure 5 :** Changement de géométrie proposé lors du processus de réduction de **2** dans MeCN.

Une amine non coordonnée présente à proximité du centre métallique à l'état d'oxydation Co(I) et éventuellement sous la forme hydrure Co(III)-H (la forme active du catalyseur) pourrait agir en tant que relais de protons et contribuer ainsi à une réaction catalytique de réduction des protons plus efficace.

Ce processus de décoordination est également soutenu par des calculs DFT réalisés par le Professeur F. Thomas (DCM) sur l'état réduit Co(I) en utilisant la structure cristalline du complexe **2**, où les molécules axiales d'eau ont été remplacées par des molécules d'acétonitrile. L'optimisation de la géométrie montre que la géométrie heptacoordinée ne serait retenue que dans le cas de l'état quintet, qui correspondrait à un Co(II) couplé ferromagnétiquement à un radical sur le ligand. Dans le cas d'un Co(II) couplé antiferromagnétiquement à un radical ligand, *i.e.* l'état triplet, une des amines secondaires serait décoordonnée. Une géométrie semblable à celle observée pour l'état réduit du complexe **1**, c'est-à-dire un ion Co(I) pyramide base carrée avec une molécule d'acétonitrile apicale est obtenue pour l'état singulet (Figure 5). Cet état est le plus stable selon le niveau de théorie BP86 ( $\Delta E_{\text{quintet-singulet}} > 10$  kcal/mol), quelque soit la

géométrie du cation métallique. En revanche, l'utilisation d'un fonctionnelle hybride (B3LYP) mène à une diminution de cette différence d'énergie et les formes radicalaires deviennent les plus stables. La nature de l'espèce la plus stable dépend donc grandement de la fonctionnelle utilisée, or les fonctions GGA tendent à favoriser des configurations spin fermé, contrairement aux fonctions hybrides qui favorisent des configurations spin ouvert.



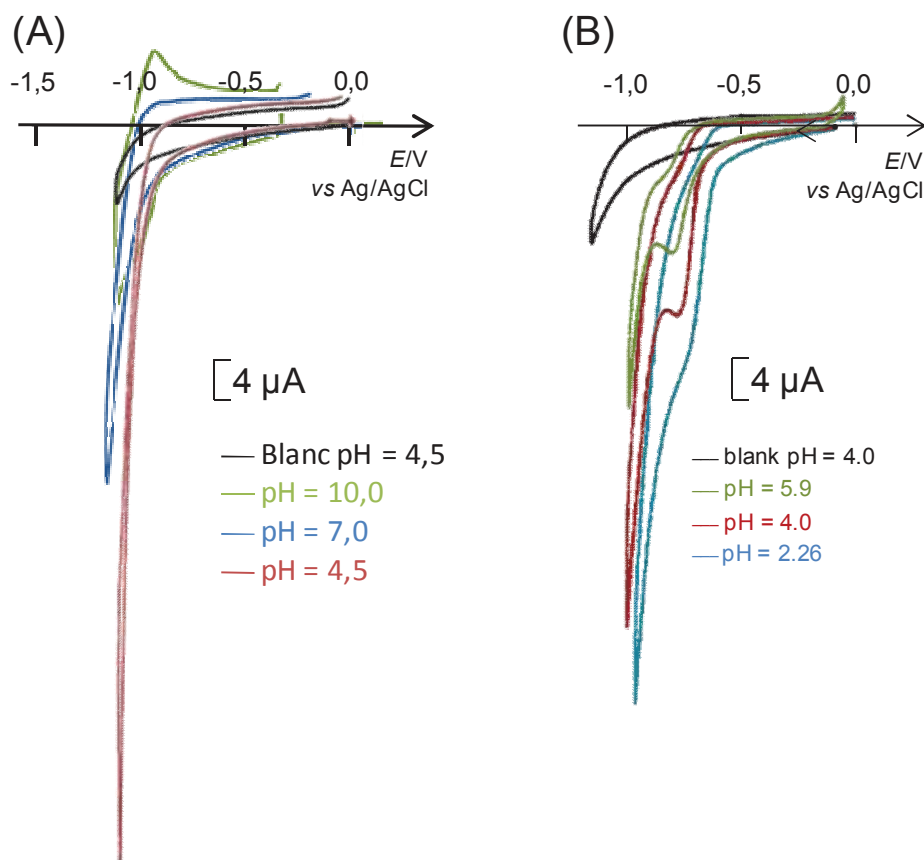
**Figure 6 :** Géométrie optimisée des formes singulet closed-shell plan carré (gauche), et pyramide base carrée (droite) de l'état réduit du complexe **2**.

De ce fait, nous nous sommes basés sur la signature spectroscopique pour identifier l'espèce la plus stable, et des calculs TD-DFT ont été entrepris sur chaque structure optimisée. Une bande intense est prédite dans le proche infrarouge ( $\lambda = 900-1440$  nm,  $f_{osc} > 0,023$ ) pour les espèces radicalaires, mais celle-ci n'est pas observée expérimentalement. Dans le cas des espèces Co(I), une bande à 691 nm ( $f_{osc} > 0,0593$ ) est calculée, et correspond à la bande de plus faible énergie du spectre expérimental. Une importante contribution de l'espèce Co(I) au spectre visible est donc attendue selon les données théoriques.

### III.3. Propriétés électrochimiques de **2** en milieu aqueux.

La réactivité des catalyseurs de réduction des protons dépend de leur habilité à former un intermédiaire réactionnel de type hydrure métallique, de cobalt dans le cas présent. Cet hydrure peut être généré par addition oxydante d'un proton sur un cobalt réduit «Co(I)», formant un hydrure Co(III)-H, et/ou par addition oxydante d'un proton sur un cobalt formellement à l'état d'oxydation «Co<sup>0</sup>», formant un hydrure Co(II)-H. Dans ce dernier cas, deux électrons doivent être transférés sur le catalyseur avant protonation. Les intermédiaires hydrure disposent alors de plusieurs chemins réactionnels pour libérer H<sub>2</sub>, comme nous l'avons décrit en chapitre I. Bien entendu, le mécanisme privilégié dépendra fortement des conditions expérimentales, tel que les concentrations relatives du catalyseur et des protons, c'est-à-dire le pH de la solution en milieu aqueux ou la force de l'acide utilisé en milieu organique.

Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant de ce chapitre, les expériences de photocatalyse sont réalisées en milieu aqueux tamponné avec l'acide ascorbique ( $\text{H}_2\text{A}$ )/ascorbate ( $\text{HA}^-$ ) à 1,1 M. Afin d'avoir une idée plus précise du comportement de **2** en conditions catalytiques, nous avons enregistré des voltammétries cycliques dans ce milieu à différents pHs, 10, 7 et 4,5 (**Figure 7A**). Le pH a été modulé en variant les concentrations relatives de  $\text{HA}^-$  et  $\text{H}_2\text{A}$ , tout en conservant une concentration totale de 1,1 M.



**Figure 7** : Voltammétries cycliques d'une solution de  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  (1,1 M au total) contenant (A) le complexe  $[\text{Co}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (1 mM) à différents pHs (4,5, 7,0, 10,0) et sans complexe à pH = 4,5 et (B) le complexe  $[\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^{2+}$  (1 mM) à différents pHs (2,23, 4,0, 5,9) et sans complexe à pH 4,0

La vague d'oxydation irréversible de l'ascorbate à +0,33 V *vs* Ag/AgCl (3,0 M KCl) (non montrée sur la figure 7) empêche l'observation du système d'oxydation  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ . A un pH basique de 10, le système réversible correspondant à la réduction  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  du complexe **2** est observé à  $E_{1/2} = -1,02$  V *vs* Ag/AgCl. Lorsque le pH diminue, un courant catalytique est observé dès pH = 7,0 au niveau de la vague  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  qui perd en réversibilité. L'intensité du courant catalytique augmente significativement à pH = 4,5, où l'effet catalytique opère à un potentiel légèrement plus anodique que la vague  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ .

Le fait que le courant catalytique se situe au potentiel de la vague  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  est en accord avec la formation d' $\text{H}_2$  à partir de l'espèce intermédiaire  $\text{Co}^{\text{III}}$ -hydrure formée par protonation de l'espèce  $\text{Co}(\text{I})$  électrogénérée. Ces données ont été comparées avec celles précédemment

obtenues sur le complexe homologue **1**, dans un milieu aqueux similaire (**Figure 6B**). A pH = 6, le processus  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  apparaît à un potentiel 170 mV plus anodique que **2** ( $E_{1/2} = -0,85$  V contre  $E_{1/2} = -1,02$  V *vs* ECS). La diminution du pH résulte en l'apparition d'un courant catalytique et la baisse de l'irréversibilité de la vague  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ . Contrairement au complexe **2**, le courant catalytique est situé après la vague  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ , comme c'était le cas en milieu organique en présence d'un acide faible (acide acétique).<sup>8</sup> Ce comportement indique qu'une réduction à un potentiel plus négatif que le potentiel du couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  est requis pour obtenir une catalyse efficace pour la production d' $\text{H}_2$  avec le catalyseur **1**.

Néanmoins, dans nos conditions expérimentales, l'état réduit du photosensibilisateur,  $\text{Ru}^{\text{I}}$ , devrait être un agent réducteur suffisamment fort ( $-1,47$  V *vs* Ag/AgCl) pour permettre la catalyse avec le complexe **2**, le courant catalytique se situant à pH 4,5 vers  $-1,1$  V *vs* Ag/AgCl (voir paragraphe III).

## IV Etude de l'activité photocatalytique de production d'hydrogène avec le système $\text{Ru}/\mathbf{2}/\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$

Comme dans les deux chapitres précédents, nous avons testé l'activité photocatalytique de réduction des protons du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (**2**) en association avec le complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**Ru**) comme photosensibilisateur et le couple  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  sous irradiation visible (400-700 nm). Les performances ont été évaluées à différentes concentrations de photosensibilisateur et de catalyseur, avec une concentration totale de  $\text{H}_2\text{A}$  et  $\text{NaHA}$  de 1,1 M. Le **Tableau 2** rassemble les activités photocatalytiques des différents systèmes étudiés dans ce chapitre. Chaque expérience a été répétée au moins trois fois et des valeurs reproductibles à  $\pm 5\%$  ont été obtenues sauf pour des expériences conduites avec la concentration catalytique la plus basse en catalyseur (1  $\mu\text{M}$ ), pour lesquelles la marge d'erreur atteint 15%. L'influence du pH sur l'activité photocatalytique du système  $\text{Ru}/\mathbf{2}/\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$  a tout d'abord été évaluée pour des concentrations respectives en **Ru** et **2** de 500  $\mu\text{M}$  et 100  $\mu\text{M}$  (**Figure 8**). Le pH a été modulé en variant les concentrations relatives en  $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$  tout en conservant une concentration totale de 1,1 M (**Tableau 2**).



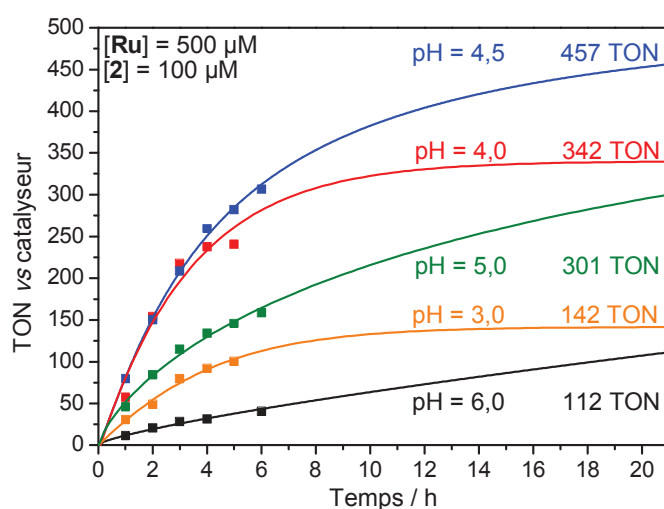
**Tableau 2** : Activités photocatalytiques de production d'H<sub>2</sub> des complexes penta-azamacrocycliques **1-5**, en termes de TON<sub>Cat</sub>, TOF<sub>Cat</sub> et V<sub>H<sub>2</sub></sub>. Les expériences ont été conduites à 298 K dans l'eau (5 mL) sous irradiation visible et différentes concentrations de NaHa/H<sub>2</sub>A, Cat et Ru.

Catalyseur (conc)	Ru <sup>[Ref]</sup> (conc)	NaHA/H <sub>2</sub> A (mol L <sup>-1</sup> )/pH	Ratio Ru/Cat	TON <sub>Cat</sub> <sup>a</sup> (*TON <sub>Cat</sub> ) <sup>b</sup>	TOF <sub>Cat</sub> <sup>a</sup> (*TOF <sub>Cat</sub> ) <sup>b</sup>	V <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>a</sup> (*V <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sup>b</sup> mL	Temps Irrad, <sup>c</sup>
Blanc	1 mM	0,84/0,26/4,5	-	-	-	0,165	21 h
Blanc	500 μM	0,55/0,55/4,0	-	-	-	0,096	22 h
Blanc	500 μM	0,84/0,26/4,5	-	-	-	0,107	22 h
Blanc	500 μM	0,84/0,26/4,5	-	-	-	0,079	5 h
Blanc	500 μM	0,84/0,26/4,5	-	-	-	0,064	3 h
Blanc	100 μM	0,84/0,26/4,5	-	-	-	0,036	22 h
Blanc	500 μM	0,84/0,26/4,5	-	-	-	0,08	22 h
[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> (100 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	-	-	-	0,95	22 h
<b>2</b> (100 μM)	500 μM	0,1/1,0/3,0	5/1	142 (-)	31	1,74 (-)	21 h
<b>2</b> (100 μM)	500 μM	0,55/0,55/4,0	5/1	342 (-)	88	4,17 (-)	21 h
<b>2</b> (100 μM)	500 μM	1,0/0,1/5,0	5/1	301 (-)	82	3,69 (-)	21 h
<b>2</b> (100 μM)	500 μM	1,09/0,01/6,0	5/1	112 (-)	26	1,37 (-)	21 h
<b>2</b> (100 μM)	500 μM	0,38/0,12/4,5	5/1	280 (273)	115 (111)	3,43 (3,35)	22 h
<b>2</b> (100 μM)	1 mM	0,84/0,26/4,5	10/1	603 (590)	120 (108)	7,39 (7,23)	22 h
<b>2</b> (100 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	5/1	457 (448)	77 (72)	5,60 (5,49)	21 h
<b>2</b> (100 μM)	100 μM	0,84/0,26/4,5	1/1	150 (147)	33 (29)	1,84 (1,8)	23 h
<b>1</b> (100 μM)	1 mM <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	10/1	1014 (1002)	117 (108)	12,42(12,27)	21 h
<b>1</b> (100 μM)	500 μM <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	5/1	828 (820)	106 (99)	10,15 (10,05)	21 h
<b>1</b> (100 μM)	100 μM <sup>-1</sup>	0,55/0,55/4,0	1/1	345 (343)	41 (38)	4,23 (1,20)	21 h
<b>2</b> (50 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	10/1	683 (665)	181 (172)	4,18 (4,07)	22 h
<b>2</b> (10 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	50/1	1174 (1086)	1857 (1811)	1,44 (1,33)	22 h
<b>2</b> (5 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	100/1	1453 (1278)	3080 (2989)	0,89 (0,78)	22 h
<b>2</b> (1 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	500/1	2536 (1659)	5850 (5393)	0,31 (0,2)	22 h
<b>1</b> (50 μM)	500 μM <sup>10</sup>	0,55/0,55/4,0	10/1	1134 (1130)	268 (254)	6,25 (6,92)	21 h
<b>1</b> (10 μM)	500 μM <sup>10</sup>	0,55/0,55/4,0	50/1	780 (715)	583 (515)	0,95 (0,88)	5 h
<b>1</b> (5 μM)	500 μM <sup>10</sup>	0,55/0,55/4,0	100/1	721 (591)	1125 (988)	0,44 (0,38)	3 h
<b>1</b> (100 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	5/1	663 (654)	102 (97)	8,12 (8,01)	22 h
<b>1</b> (50 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	10/1	991 (973)	290 (281)	6,07 (5,96)	22 h
<b>1</b> (10 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	50/1	1291 (1204)	1262 (1216)	1,58 (1,47)	22 h
<b>1</b> (5 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	100/1	1497 (1322)	1769 (1978)	0,92 (0,81)	22 h
<b>1</b> (1 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	500/1	2832 (1955)	3918 (3461)	0,36 (0,25)	22 h
<b>3</b> (100 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	5/1	11 (2)	-	0,138 (0,031)	22 h
<b>4</b> (100 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	5/1	9 (0)	-	0,107 (0)	22 h
<b>5</b> (100 μM)	500 μM	0,84/0,26/4,5	5/1	15 (6)	-	0,182 (0,075)	22 h

<sup>a</sup> TON<sub>Cat</sub> et TOF<sub>Cat</sub> sont respectivement le nombre maximal et la fréquence initiale (TOF<sub>Cat</sub> = TON<sub>Cat</sub> h<sup>-1</sup>) de cycle catalytique par molécule de catalyseur obtenue par le système jusqu'à arrêt de la production et V<sub>H<sub>2</sub></sub> les volumes correspondants. <sup>b</sup> TON<sub>Cat</sub><sup>\*</sup>, TOF<sub>Cat</sub><sup>\*</sup> et V<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>\*</sup> représentent les valeurs corrigées de TON<sub>Cat</sub>, TOF<sub>Cat</sub> et V<sub>H<sub>2</sub></sub>, respectivement, obtenus après soustraction de la production du système sans catalyseur

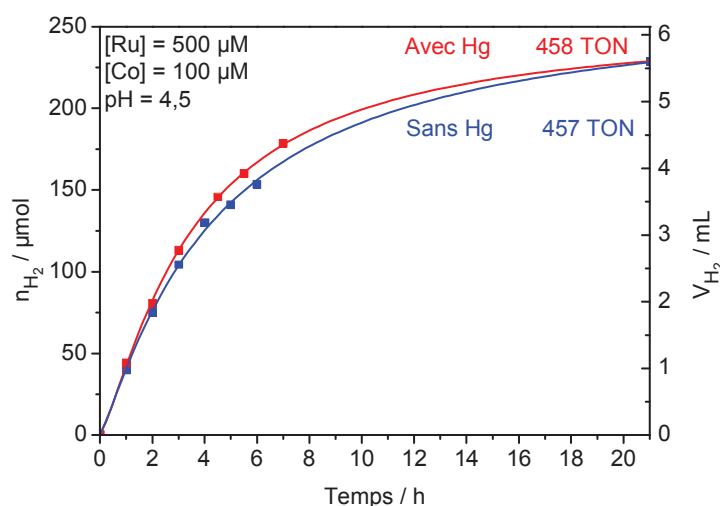
<sup>c</sup> Temps Irrad.: durée d'irradiation après laquelle la production d'H<sub>2</sub> cesse.

Les meilleures performances sont obtenues à un pH de 4,5 avec 457 cycles catalytique ( $\text{TON}_{\text{Cat}}$ ) après 21h d'irradiation, tandis que l'activité maximale était obtenue à pH 4,0 dans le cas de **1** dans les mêmes conditions.<sup>12</sup> A pH = 4,0, pour **2**, le TOF initial est semblable à celui obtenu à pH = 4,5, mais seulement 342  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  sont obtenus en raison de la plus faible stabilité du système à ce pH. Par extension, on peut noter qu'aux pH les plus élevés de 5,0 et 6,0, la stabilité du système augmente tandis que les  $\text{TOFs}_{\text{Cat}}$  diminuent (à pH = 6,0, la production devient quasiment linéaire mais elle est très lente). En effet, une plus faible concentration de protons préserve le catalyseur et le photosensibilisateur, mais limite en revanche la réactivité du catalyseur réduit vis-à-vis de la formation de l'hydrure, donc la formation d' $\text{H}_2$ .<sup>15-17</sup>



**Figure 8** : Activité photocatalytique de production de  $\text{H}_2$  d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  (concentration totale 1,1 M) sous irradiation ( $\lambda = 400\text{-}700\text{ nm}$ ) contenant **Ru** (500  $\mu\text{M}$ ), **2** (100  $\mu\text{M}$ ) à différents pHs. Le pH de la solution a été ajusté en variant les concentrations relatives de  $\text{H}_2\text{A}$  et  $\text{NaHA}$  ( $[\text{H}_2\text{A}] + \text{NaHA}] = 1,1\text{ M}$ ).

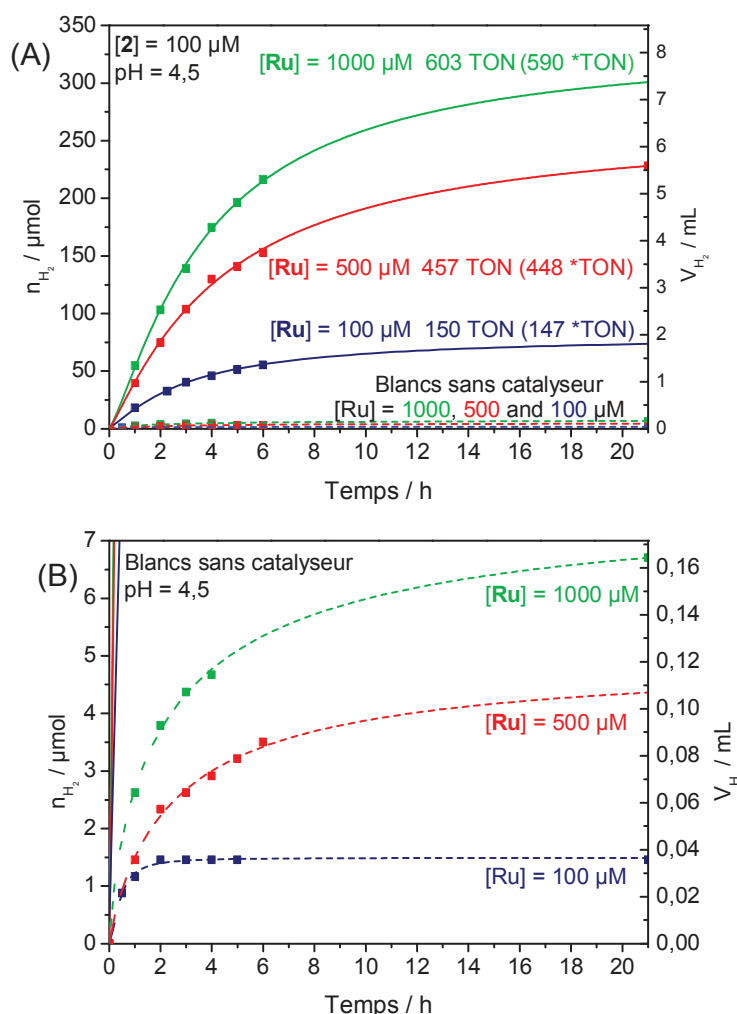
L'activité photocatalytique de **2** a donc été étudiée à pH = 4,5. Afin d'exclure la formation de nanoparticules de cobalt étant connues pour être des catalyseurs efficaces pour la réduction catalytique des protons,<sup>18</sup> nous avons effectué des expériences d'empoisonnement au mercure. Ce dernier forme un amalgame avec les métaux colloïdaux ou s'adsorbe sur les nanoparticules métalliques, inhibant l'activité de ces espèces.<sup>19</sup> L'empoisonnement au mercure a déjà été reporté dans le cas de particules de cobalt.<sup>20</sup> L'ajout de mercure dans le mélange photocatalytique **Ru** (500  $\mu\text{M}$ )/**2** (100  $\mu\text{M}$ )/ $\text{H}_2\text{A}$  (0,26 M)/ $\text{NaHA}$  (0,84 M) à pH 4,5 n'induit aucune diminution appréciable de l'activité, ce qui nous permet d'exclure l'implication de telles espèces dans la production d' $\text{H}_2$  (**Figure 9**). De plus, la substitution de **2** par un simple sel de cobalt, le  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , n'a pas résulté en une production d' $\text{H}_2$  supérieure à celle du système **Ru**/ $\text{H}_2\text{A}$ / $\text{NaHA}$  (**Tableau 2**).



**Figure 9** : Production photocatalytique d'une solution aqueuse désoxygénée de H<sub>2</sub>A (0,26 M)/NaHA (0,84 M) à pH = 4,5 sous irradiation visible ( $\lambda = 400-700$  nm) contenant **Ru** (500  $\mu$ M) et **2** (100  $\mu$ M) en présence (rouge) ou en absence (bleu) de mercure.

L'activité photocatalytique du système **Ru/2/HA<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>A** a ensuite été étudiée en variant le ratio PS/Cat, c'est à dire soit en augmentant la concentration de **Ru** et en maintenant constante la concentration de **2**, soit en diminuant la concentration de **2** et maintenant constante la concentration du **Ru**. Lorsque la concentration de catalyseur est maintenue à 100  $\mu$ M alors que celle du **Ru** est augmentée (100  $\mu$ M, 500  $\mu$ M et 1000  $\mu$ M), le système génère des quantités croissantes d'H<sub>2</sub> avec des \*TON<sub>Cat</sub> respectifs de 150, 450 et 603 et des volumes correspondant de 1,8, 5,49, et 7,23 mL (**Figure 10A**).

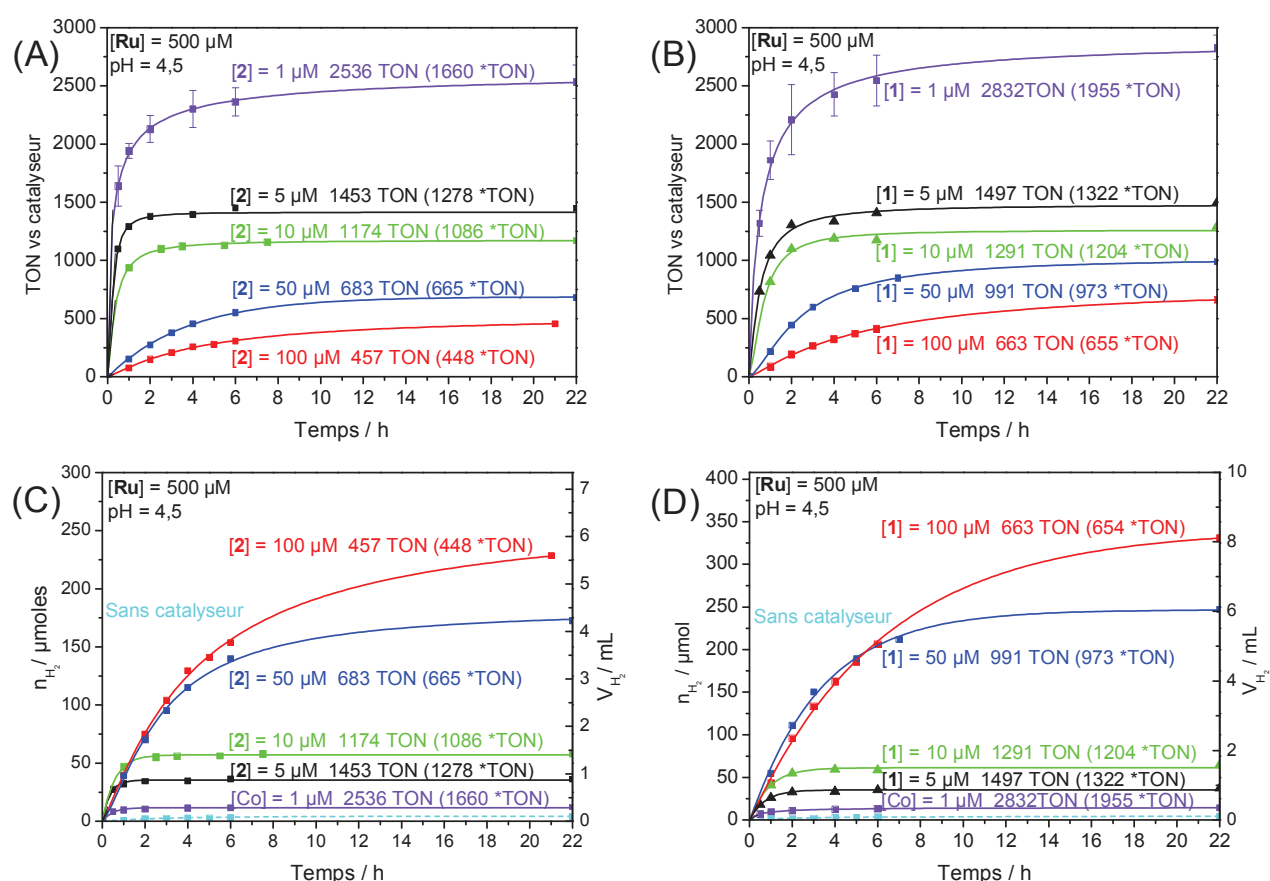
En l'absence de **Ru** ou de HA<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>A aucune quantité appréciable d'hydrogène n'a été détectée. En revanche, la production d'une faible quantité d'H<sub>2</sub> a été détectée dans des solutions contenant uniquement **Ru** et HA<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>A (**Tableau 2** et **Figure 10B**), en accord avec les observations précédentes (voir Chapitres II et III). Cette production, due à la réduction directe de l'eau par l'état réduit du **Ru**, augmente avec la concentration en **Ru** (**Figure 10B**). Elle peut être considérée comme négligeable à des concentrations en catalyseur de 100  $\mu$ M car elle représente moins de 4% et se situe dans la marge d'erreur (**Figure 10A**). Cependant, comme nous allons le voir ci-dessous, aux concentrations plus faibles en catalyseur de 1  $\mu$ M, cette production d'H<sub>2</sub> par le Ru va représenter jusqu'à 35 % de la quantité d'H<sub>2</sub> produite par le système photocatalytique **Ru/2/HA<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>A** (**Figure 11**). En conséquence, les valeurs TON<sub>Cat</sub> et TOF<sub>Cat</sub> ont systématiquement été corrigées (notées \*TON<sub>Cat</sub> et \*TOF<sub>Cat</sub>) en soustrayant du volume total de H<sub>2</sub> produit la quantité provenant de la solution de **Ru/HA<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>A** (**Tableau 2**).



**Figure 10 :** Production photocatalytique d'H<sub>2</sub>d'une solution aqueuse dégazée (5 mL) de H<sub>2</sub>A (0,26 M)/NaHA (0,84 M) à pH = 4,5 sous irradiation visible ( $\lambda = 400-700$  nm) contenant **Ru** à différentes concentrations et en présence de **2** (100 μM) (courbes en trait plein) et en absence de **2** (courbes en trait pointillé) (A) et zoom (B).

Si l'on maintient la concentration de **Ru** à 500 μM alors que celle du catalyseur est diminuée jusqu'à 1 μM, l'activité en termes de \*TOF<sub>Cat</sub> et \*TON<sub>Cat</sub> augmente significativement, mais diminue en termes de V<sub>H<sub>2</sub></sub> (**Figure 11A,C**). En effet, lorsque la concentration de catalyseur passe de 50 à 1 μM, des \*TON<sub>Cat</sub> de 665 à 1660 sont obtenus, avec des \*TOF<sub>Cat</sub> de 170 et 5400 et des \*V<sub>H<sub>2</sub></sub> correspondants et 4,1 mL et 0,2 mL respectivement. Cette influence de la concentration de catalyseur sur l'activité de production d'H<sub>2</sub>, c'est à dire l'augmentation des TON<sub>Cat</sub> et TOF<sub>Cat</sub> lorsque l'on augmente le ratio PS/Cat, a déjà été observée sur des systèmes photocatalytiques à trois composants impliquant des catalyseurs de rhodium<sup>16</sup> et de cobalt polypyridinique et porphyriniques, comme nous l'avons mentionné dans les chapitres II et III.<sup>21-33</sup> En effet, dans ces conditions, la présence d'un large excès de PS par rapport au catalyseur facilite la réduction de ce dernier, qui conduit par la suite à la formation de l'espèce active hydrure. A noter dans le cas de **1** à pH = 4,0, cette dépendance n'est pas observée, puisque les TON<sub>Cat</sub> et TOF<sub>Cat</sub> diminuent

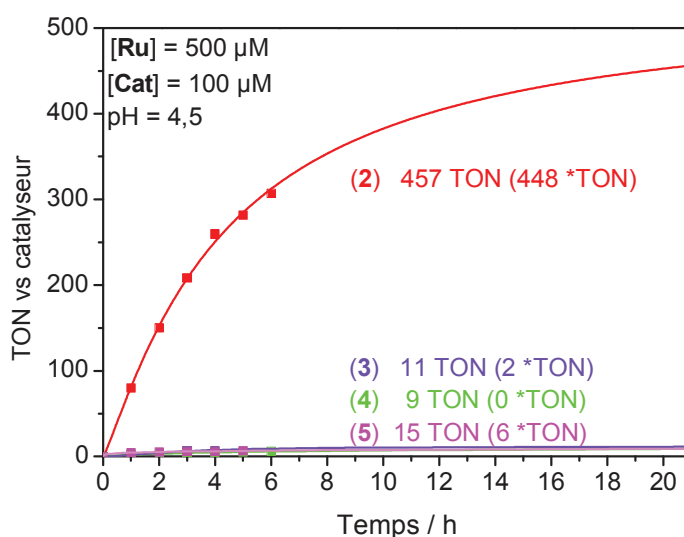
considérablement pour des concentrations de **1** inférieures à 50  $\mu\text{M}$ , indiquant un processus de désactivation sous ces conditions (voir Chapitre III).<sup>1</sup> Ainsi, pour des concentrations de 10  $\mu\text{M}$  et 5  $\mu\text{M}$  par exemple, des  $^*\text{TON}_{\text{Cat}}$  respectifs de 715 et 590 sont obtenus avec **1** comparé à 1086 et 1280 pour **2**. Ainsi, à de faibles concentrations de catalyseur, **2** apparaît comme étant un bien meilleur catalyseur que **1**. Cependant, les expériences avec **1** décrites au chapitre précédent n'ont pas été conduites à  $\text{pH} = 4,5$  mais à  $\text{pH} = 4,0$ , sachant qu'un  $\text{pH}$  plus élevé peut améliorer la stabilité du système (catalyseur et photosensibilisateur). De ce fait, et afin de s'assurer que les différences observées ne soient pas simplement dues à cette différence de  $\text{pH}$ , nous avons également examiné l'activité catalytique du catalyseur **1** à  $\text{pH} = 4,5$  dans une gamme de concentration allant de 100 à 1  $\mu\text{M}$ . A ce  $\text{pH}$ , les  $^*\text{TON}_{\text{Cat}}$  obtenus avec **1** à 10, 5 et 1  $\mu\text{M}$  sont respectivement de 1204, 1322 et 1955 (**Figure 10B, D et Tableau 2**). Il s'avère donc que sous ces conditions, les  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  augmentent lorsque l'on diminue la concentration de catalyseur, jusqu'à 1  $\mu\text{M}$  comme observé pour le catalyseur **2**, ce qui montre bien qu'un  $\text{pH}$  plus élevé stabilise effectivement le système à de faibles concentrations de catalyseur.



**Figure 11 :** Production photocatalytique d' $\text{H}_2$  d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de  $\text{H}_2\text{A}$  (0,26 M)/NaHA (0,84 M) à  $\text{pH} = 4,5$  sous irradiation visible ( $\lambda = 400\text{-}700\text{ nm}$ ) contenant : (A et C) **Ru** (500  $\mu\text{M}$ ) et **2** (différentes concentrations); (B et D) **Ru** (500  $\mu\text{M}$ ) et **1** (différentes concentrations).

Quoi qu'il en soit, au même pH de 4,5, l'activité du catalyseur **1** demeure donc un peu plus élevée que celle de **2** quel que soit la concentration catalyseur. Il est néanmoins intéressant de constater que les  $\text{TOF}_{\text{Cat}}$  initiaux à des concentrations en catalyseur inférieures à 50  $\mu\text{M}$  se révèlent être plus élevés pour **2** que pour **1**, ce qui pourrait indiquer que **2** est plus réactif lorsqu'il n'est pas limité par la quantité de PS réduit en solution. Cela peut être rationalisé par le potentiel du couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  de **2**, plus négatif d'environ 400 mV que celui de **1** (Tableau 1). En d'autres termes si l'espèce réduite  $\text{Co}(\text{I})$  de **2** est plus difficile à former, et nécessite un plus large excès de PS réduit, mais elle est aussi plus réactive vis-à-vis des protons. Par ailleurs, la décoordination de l'amine secondaire du ligand CR15 à cet état d'oxydation (*vide supra*) peut également expliquer cette meilleure réactivité, l'amine libre pouvant agir comme relais de protons. Un aspect négatif de cette décoordination peut être la fragilisation de la structure du complexe. En effet, à des concentrations inférieures à 50  $\mu\text{M}$ , la production d' $\text{H}_2$  dure moins longtemps dans le cas de **2** par rapport à **1**. Les systèmes comparés étant identiques en tous points, excepté le catalyseur, cet arrêt de la production photocatalytique peut être raisonnablement imputé à la désactivation plus rapide de **2** par rapport à **1**.

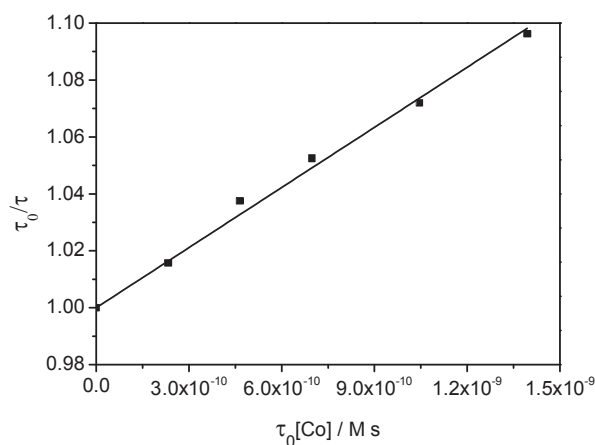
Nous avons également testé les activités des complexes **3**, **4** et **5** à une concentration de 100  $\mu\text{M}$  en présence de **Ru** à 500  $\mu\text{M}$  à pH = 4,5. Comme attendu, ces complexes se sont révélés quasiment inactifs avec 6 TONs\* obtenus au maximum avec le dérivé zinc (Figure 12). L'état réduit de **Ru** (*i.e.*  $\text{Ru}^{\text{I}}$  avec  $E(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}) = -1,64 \text{ V vs Ag}/\text{AgNO}_3$ ) n'est en effet pas capable de réduire efficacement ces catalyseurs, les premiers processus de réduction, localisés aux alentours de  $-1,6 \text{ V vs Ag}/\text{AgNO}_3$ , correspondant à des processus centrés sur le ligand CR15 (Tableau 1).



**Figure 12** : Production photocatalytique d' $\text{H}_2$  d'une solution aqueuse dégazée de  $\text{H}_2\text{A}$  (0,26 M)/NaHA (0,86 M) à pH = 4,5 sous irradiation visible ( $\lambda = 400\text{-}700 \text{ nm}$ ) contenant **Ru** (500  $\mu\text{M}$ ) et les complexes **2** - **5** (100  $\mu\text{M}$ ).

## V Etude mécanistique du système $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\mathbf{2}/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ par mesures photophysiques

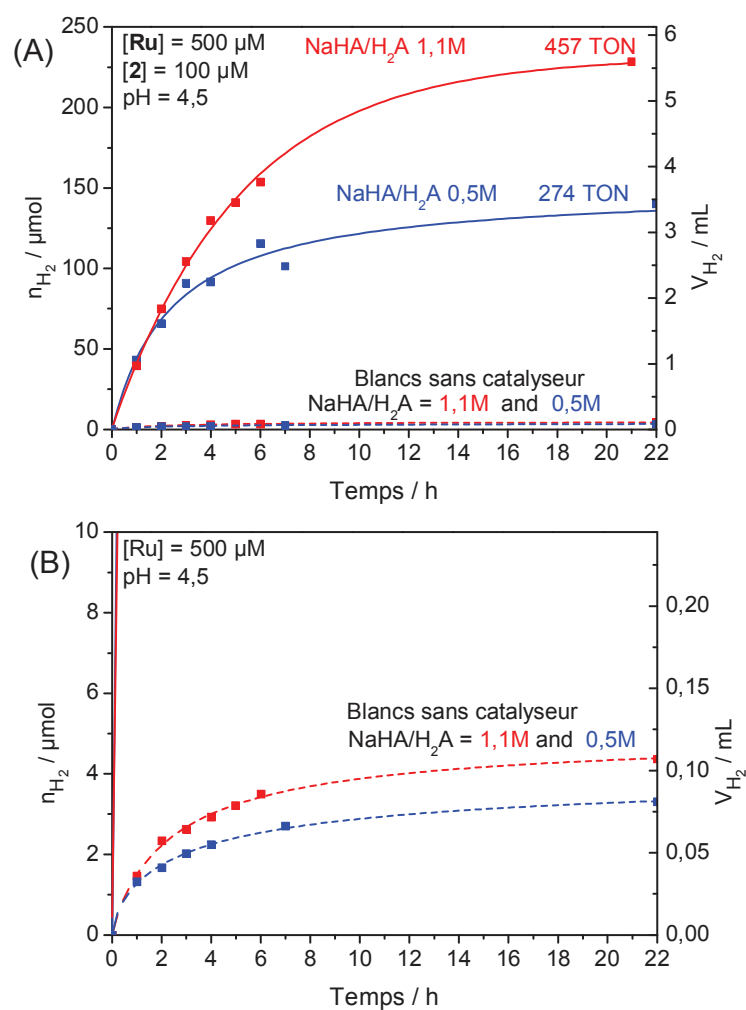
Comme nous l'avons évoqué précédemment, dans le cas de systèmes homogènes moléculaires comprenant NaHA comme donneur d'électrons sacrificiel, **Ru** comme photosensibilisateur et un catalyseur; la première étape photo-induite du cycle photocatalytique peut être soit un piégeage oxydant du **Ru\*** par le catalyseur soit un piégeage réducteur du **Ru\*** par NaHA. Afin de savoir quel piégeage serait privilégié dans le cas du système **Ru/2/NaHA/H<sub>2</sub>A**, nous avons mesuré l'extinction de la luminescence de **Ru\*** à 610 nm en présence de NaHA/H<sub>2</sub>A ou de **2** dans l'eau à pH = 4,0. Il a déjà été montré par Sutin que le **Ru\*** était piégé par l'ascorbate selon une cinétique de type Stern-Volmer avec une constante de vitesse de  $k_q = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  à pH = 4,0.<sup>34</sup> Dans le cas d'un piégeage oxydant, la constante de vitesse du piégeage de **Ru\*** par le catalyseur de cobalt **2** a été calculée à  $k_q = 7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (**Figure 13**). La vitesse du piégeage de **Ru\*** par **2** est donc de deux ordres de grandeur inférieure à celle obtenue avec **1** dans le chapitre précédent ( $k_q = 2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Nous pouvons rationaliser cela en calculant les enthalpies libres des transferts électroniques dans chaque cas (notés  $\Delta G_{\text{ox}}$ ), grâce aux potentiels rédox des couples impliqués, *i.e.*  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  et  $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}*}$  (-1,07 V *vs* ECS). Dans le cas de **1**, le couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  est à -0,85 V *vs* ECS, ce qui nous donne un  $\Delta G_{\text{ox}}$  égal à -0,22 eV tandis que dans le cas de **2**, avec  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  à -1,03 V *vs* ECS, nous obtenons seulement  $\Delta G_{\text{ox}}$  égal à -0,04 eV.



**Figure 13** : Tracé de Stern-Volmer réalisé dans l'eau désoxygénée à pH = 4,0 (0,1 M tampon acétate) du piégeage de **Ru\*** (0,01 mM) par  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (**2**) à différentes concentrations (0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,8 et 2,4 mM). Le temps de vie de l'état excité de **Ru\*** a été mesuré à 581 ns dans ces conditions.

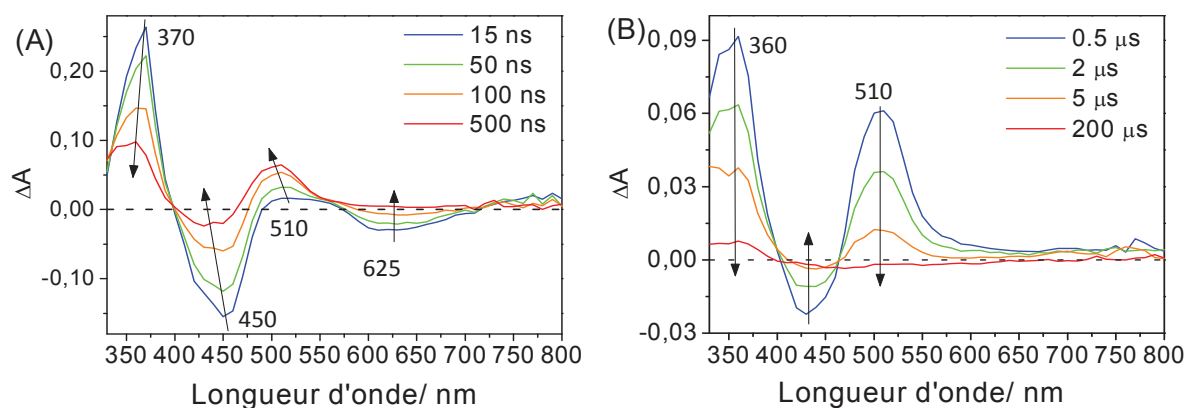


Bien que la constante de vitesse du quenching de  $\text{Ru}^*$  par **2** soit donc 3,5 fois plus élevée que celle de  $\text{Ru}^*$  par  $\text{HA}^-$ , le quenching réducteur (avec une cinétique de pseudo premier ordre de  $1,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  à 0,55 M de  $\text{HA}^-$ ) domine sur le quenching oxydant (cinétique pseudo premier ordre de  $7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  à 100  $\mu\text{M}$  de **2**) dans ce système photocatalytique à cause du large excès de NaHA (0,55 M) par rapport à **2** (100 à 1  $\mu\text{M}$ ). Ce piégeage réducteur est par ailleurs confirmé par la diminution des performances photocatalytiques en termes de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et de  $\text{TOF}_{\text{Cat}}$  lors de la diminution de la concentration du couple NaHA/ $\text{H}_2\text{A}$  en maintenant constant tous les autres paramètres (Figure 14).



**Figure 14** : Production photocatalytique d' $\text{H}_2$  ( $n_{\text{H}_2}$ ,  $V_{\text{H}_2}$ ) en fonction du temps d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) à  $\text{pH} = 4,5$  sous irradiation visible ( $\lambda = 400\text{-}700 \text{ nm}$ ) contenant **Ru** (500  $\mu\text{M}$ ) et NaHA/ $\text{H}_2\text{A}$  à différentes concentrations (0,84/0,26 M (total 1,1 M) and 0,38/0,12 M (total 0,5 M)), en présence de **2** (100  $\mu\text{M}$ ) (courbes en trait plein) et en absence de **2** (courbes en trait pointillé) (A) et zoom (B).

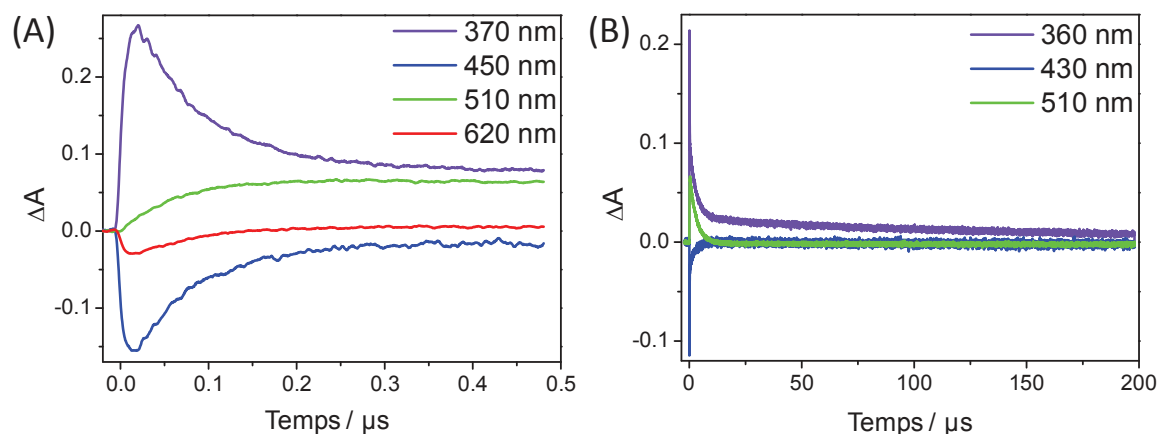
L'occurrence du quenching réducteur a été confirmée par des mesures de spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle nanoseconde (**Figure 15**). Les expériences de spectroscopies d'absorption transitoire ont été réalisées en excitant par un laser à 455 nm des solutions aqueuses désoxygénées contenant NaHA (0,55 M)/H<sub>2</sub>A (0,55 M) (pH = 4,0), **Ru** (100 μM) en présence et en absence de **2** (200 μM).



**Figure 15** : Spectres d'absorption transitoire après excitation par laser ( $\lambda = 455$  nm) d'une solution aqueuse désoxygénée de H<sub>2</sub>A (0,55 M)/NaHA (0,55 M) à pH = 4,0 contenant **Ru** (100 μM) et **2** (200 μM) (trajet optique = 1 cm) dans les gammes de temps 15–500 ns (A) et 0,5–200 μs (B).

Comme dans les cas des systèmes des précédents chapitres, les trois bandes à 370 nm, 450 nm et 625 nm caractéristiques du **Ru**\* peuvent être observées sur les spectres transitoires en absence<sup>16,34–38</sup> et en présence du catalyseur de cobalt (**Figures 15** et **16**). Ces bandes correspondent respectivement à l'absorption du radical bpy<sup>•-</sup>, la disparition de l'absorption de l'état fondamental et la ré-émission de l'état excité comme précédemment décrit. Le suivi de ces trois bandes nous a permis de constater que la durée de vie de **Ru**\* était quasiment identique en présence et en absence de catalyseur, respectivement 72 et 70 ns. Ces valeurs sont également relativement proches de celles précédemment obtenues avec les catalyseur [Co(N4Py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (66 ns) et **1** (64 ns).<sup>1,35</sup> Cela confirme que le catalyseur ne joue aucun rôle dans le piégeage du **Ru**\*, et que, similairement aux précédents systèmes, le piégeage réducteur est bien le mécanisme prépondérant dans le cas présent également. Par la suite, la signature caractéristique de l'état réduit du ruthénium, [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>(bpy<sup>•-</sup>)]<sup>+</sup> (**Ru**<sup>I</sup>), est observée à 510 nm.<sup>39</sup> En l'absence de **2**, la décroissance de **Ru**<sup>I</sup> est observée, avec deux constantes de temps de 11,6 μs (40%) et 68,6 μs (60%), *via* un transfert retour d'électron avec les espèces oxydées de NaHA, tel le radical HA<sup>•</sup>, le radical anion A<sup>•-</sup>, ou l'acide déhydroascorbique A (voir Chapitre I).<sup>15,23,40,41</sup> Les cinétiques mises en jeu ont déjà été évoquées dans les chapitres précédents et ne seront pas détaillées ici. En présence de **2**, le déclin de **Ru**<sup>I</sup> est cette fois-ci mono-exponentiel et bien plus rapide avec une constante de temps de 2,8 μs (**Figure 16**), très proche de celle obtenue en présence de **1** (2,9 μs), et de ce fait bien supérieure à celles obtenues avec le complexe [Co(N4Py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (9 et 32 μs). En prenant en compte la concentration de **2** (200 μM), nous pouvons estimer la constante de

transfert électronique bi-moléculaire de  $\text{Ru}^{\text{I}}$  vers **2** à  $1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , valeur proche de celle publiée avec **Ru** et **1** ( $1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ainsi que pour d'autres complexes de cobalt polypyridiniques<sup>26–28,32,41</sup> ou de rhodium.<sup>15,16,36,38</sup>



**Figure 16 :** Croissance et déclin de l'absorption à différentes longueur d'onde après excitation laser ( $\lambda = 455 \text{ nm}$ ) d'une solution aqueuse désoxygénée de  $\text{H}_2\text{A}$ (0,55 M)/ $\text{NaHA}$ (0,55 M) à  $\text{pH} = 4,0$  contenant **Ru** (100  $\mu\text{M}$ ), **2** (200  $\mu\text{M}$ ) (trajet optique 1 cm) dans les gammes de temps 15–500 ns (A) et 500–200  $\mu\text{s}$  (B).

Une fois  $\text{Ru}^{\text{I}}$  généré, celui-ci transfère son électron au catalyseur  $\text{Co}(\text{II})$ , permettant la formation de l'espèce  $\text{Co}(\text{I})$ , précurseur de l'hydrure  $\text{Co}(\text{III})\text{-H}$ . Cependant, en présence de **2**, le déclin du  $\text{Ru}^{\text{I}}$  n'aboutit à l'émergence d'aucune signature spectroscopique qui correspondrait à une espèce  $\text{Co}(\text{I})$ . Dans le cas de **1** sous les mêmes conditions, une large bande centrée à 680 nm, caractéristique de l'espèce  $\text{Co}(\text{I})$  apparaît simultanément au déclin du  $\text{Ru}^{\text{I}}$  à 510 nm. A noter que cette signature du  $\text{Co}(\text{I})$  était aussi absente des spectres transitoires dans le cas du système  $\text{Ru}/[\text{Co}(\text{N4Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}/\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ . Cependant dans ce dernier cas, la faible stabilité du  $\text{Co}(\text{I})$  en milieu organique couplée à la faible activité photocatalytique de production d' $\text{H}_2$  nous avait amené à mettre en avant la dégradation du catalyseur. Or dans le cas du système  $\text{Ru}/\text{2}/\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ , le catalyseur est beaucoup plus actif et stable, ce qui nous amène à supposer que le  $\text{Co}(\text{I})$  formé réagit trop rapidement avec les protons, ce qui ne lui permet pas de s'accumuler suffisamment pour que sa signature ne soit visible à l'échelle de la microseconde, voire de la nanoseconde. Cette explication semble cohérente avec le potentiel bien plus négatif du couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  de **2** ( $-1,03 \text{ V/ECS}$ ) par rapport à celui de **1** ( $-0,85 \text{ V/ECS}$ ).

## VI Conclusion

Nous avons synthétisé des complexes portant le ligand pentaazamacrocyclique CR15 avec différents sels métalliques (Co, Mn, Fe et Zn) et les avons caractérisés par spectrométrie de masse, analyse élémentaire, RMN  $^1\text{H}$  dans le cas du complexe de zinc et diffraction des rayons X dans le cas des complexes de manganèse, cobalt et zinc. Les propriétés électrochimiques dans l'acétonitrile de ces complexes mettent en évidence deux processus rédox centrés sur le métal ( $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ ) et un processus centré sur ligand pour le complexe de cobalt, **2**. Le potentiel du couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  se situe à un potentiel plus négatif de 400 mV que celui de son homologue tétraazamacrocyclique **1**, en raison de la coordination d'une amine supplémentaire au centre métallique. Cette amine se décoordine du centre métallique lors de la réduction électrochimique en  $\text{Co}^{\text{I}}$ . Le degré d'oxydation  $\text{Co}^{\text{I}}$  de ce complexe, a pu être généré quantitativement par électrolyse exhaustive, est s'avère également être très stable en milieu organique sous atmosphère inerte. Il présente un spectre UV-visible similaire à celui de l'espèce  $\text{Co}^{\text{I}}$  de **1**. La décoordination de l'une des amines secondaires du ligand CR15 à ce degré d'oxydation +I, qui pourrait agir comme relais de protons lors de la catalyse, a été confirmée par RMN  $^1\text{H}$  et appuyée par des calculs de chimie théorique.

Parmi ces complexes, seul le complexe de cobalt **2** est un catalyseur de réduction des protons en milieu aqueux, lorsqu'il est associé au photosensibilisateur **Ru** et le couple  $\text{HA}^-/\text{H}_2\text{A}$ . La meilleure activité a été obtenue à pH 4,5. L'activité est significative avec 450  $\text{*TON}_{\text{Cat}}$  à la concentration la plus élevée en catalyseur (100  $\mu\text{M}$ ) est elle atteint 1660 à plus faible concentration (1  $\mu\text{M}$ ). Cependant dans des conditions expérimentales similaires et au même pH, l'activité de **1** demeure un peu plus élevée, quel que soit la concentration en catalyseur, avec 600  $\text{*TON}_{\text{Cat}}$  à 100  $\mu\text{M}$  et 1955  $\text{*TON}_{\text{Cat}}$  à 1  $\mu\text{M}$ . A pH 4,5, ces deux catalyseurs de cobalt suivent donc la tendance observée précédemment dans la littérature pour les complexes polypyridiniques de Co et Rh, à savoir le  $\text{*TON}_{\text{Cat}}$  augmente lorsque la concentration de catalyseur diminue, ce qui n'était pas le cas pour **1** à pH 4,0 (voir Chapitre III).

Les études mécanistiques par spectroscopie d'absorption transitoire du système **Ru/2/H<sub>2</sub>A/NaHA** ont permis de conclure à un mécanisme réducteur. Cependant les spectres transitoires n'ont pas révélé la présence de la signature de l'espèce  $\text{Co}^{\text{I}}$ , alors que dans les mêmes conditions expérimentales la signature de l'espèce  $\text{Co}^{\text{I}}$  est observée pour **1**. Ceci est en accord avec le potentiel plus négatif du couple  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$  de **2** en milieu aqueux (-1,03 V/ECS) par rapport à celui de **1** (-0,85 V/ECS). En effet, bien que la réduction de l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  par **Ru** soit favorisée dans le cas de **1**, l'espèce  $\text{Co}^{\text{I}}$  formée réagit plus rapidement avec les protons (formation de l'hydrure  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-H}$ ) dans le cas de **2**, et ne s'accumule pas en solution. La signature UV-visible dans l'acétonitrile des espèces  $\text{Co}^{\text{I}}$  des deux complexes étant très proche, la disparition plus rapide de cette espèce pourrait être attribuée à la décoordination d'une amine secondaire du macrocycle CR15 à l'état  $\text{Co}^{\text{I}}$  qui pourrait agir comme relais de protons et accélérer la catalyse.

Cependant, cette décoordination peut également contribuer à fragiliser le complexe à l'état d'oxydation Co(I) en favorisant la décoordination du métal. Le complexe **2** montre en effet une stabilité inférieure à celle de **1**. En perspective de ces travaux, l'introduction du relais de protons devrait se faire à l'extérieur du cycle macrocyclique, pour cela, la position privilégiée serait l'amine secondaire du complexe **1**, où il serait possible d'introduire une chaîne alkyle terminée par une fonction amine ou pyridine.

## Bibliographie

- (1) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Hargrove, A. A.; Pécaut, J.; Sliwa, M.; Fortage, J.; Collomb, M. N. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2015**, *152*, 82–94.
- (2) Tard, C.; Pickett, C. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (6), 2245–2274.
- (3) Camara, J. M.; Rauchfuss, T. B. *Nat. Chem.* **2011**, *4* (1), 26–30.
- (4) Curry, J. D.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (4), 592–594.
- (5) Long, K. M.; Busch, D. H. *J. Coord. Chem.* **1974**, *4* (2), 113–123.
- (6) Malik, K. M. A.; Khan, M. S.; Bakshi, P. K.; Bhuiyan, A. A.; Haider, S. Z.; Hossain, M. D.; Khan, F. K. *J. Bangladesh Chem. Soc.* **1990**, *3* (2), 183–188.
- (7) Begum, F.; Khan, M. S.; Haider, S. Z.; Khan, F. K. *J. Bangladesh Chem. Soc.* **1993**, *6*, 167–171.
- (8) Chen, L.; Guo, Z.; Wei, X. G.; Gallenkamp, C.; Bonin, J.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Lau, K. C.; Lau, T. C.; Robert, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (34), 10918–10921.
- (9) Huang, X. C.; Zhou, C.; Shao, D.; Wang, X. Y. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (24), 12671–12673.
- (10) Lucarini, F.; Pastore, M.; Vasylevskyi, S.; Varisco, M.; Solari, E.; Crochet, A.; Fromm, K. M.; Zobi, F.; Ruggi, A. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (28), 6768–6771.
- (11) Ghosh, M.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (8), 1996–2007.
- (12) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (40), 17544–17552.
- (13) Lacy, D. C.; McCrory, C. C. L.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (10), 4980–4988.
- (14) Zhang, M.; El-Roz, M.; Frei, H.; Mendoza-Cortes, J. L.; Head-Gordon, M.; Lacy, D. C.; Peters, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (9), 4645–4654.
- (15) Stoll, T.; Castillo, C. E.; Kayanuma, M.; Sandroni, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Collomb, M. N. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 20–37.
- (16) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (2), 782–792.
- (17) Kayanuma, M.; Stoll, T.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (16), 10497–10509.
- (18) Amouyal, E.; Koffi, P. *J. Photochem.* **1985**, *29* (1–2), 227–242.
- (19) Anton, D. R.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **1983**, *2* (6), 855–859.
- (20) Galan, B. R.; Reback, M. L.; Jain, A.; Appel, A. M.; Shaw, W. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (30), 5366–5371.
- (21) Nippe, M.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; Zee, D. Z.; Olaiya, B. S.; Head-Gordon, M.; Chang, C. J.; Castellano, F. N.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (10), 3934.
- (22) Zhao, X.; Wang, P.; Long, M. *Comments Inorg. Chem.* **2016**, *1–33*.
- (23) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Kopelent, R.; Probst, B.; Buchwalder, C.; Brandstätter, M.; Hamm, P.; Alberto, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (1), 59–64.
- (24) Singh, W. M.; Baine, T.; Kudo, S.; Tian, S.; Ma, X. A. N.; Zhou, H.; Deyonker, N. J.; Pham, T. C.; Bollinger, J. C.; Baker, D. L.; Yan, B.; Webster, C. E.; Zhao, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (24), 5941–5944.
- (25) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Bachmann, C.; Senn, A.; Hamm, P.; Alberto, R. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (2), 334–337.
- (26) Natali, M.; Luisa, A.; Iengo, E.; Scandola, F. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, *50* (15), 1842–1844.
- (27) Khnayzer, R. S.; Thoi, V. S.; Nippe, M.; King, A. E.; Jurss, J. W.; El Roz, K. A.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Castellano, F. N. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1477–1488.
- (28) Singh, W. M.; Mirmohades, M.; Jane, R. T.; White, T. a; Hammarström, L.; Thapper, A.; Lomoth, R.; Ott, S. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (77), 8638.
- (29) Sun, Y.; Liu, C.; Grauer, D. C.; Yano, J.; Yang, P.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *3–6*.
- (30) Tong, L.; Zong, R.; Thummel, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (13), 4881–4884.

- 
- (31) Bachmann, C.; Probst, B.; Guttentag, M.; Alberto, R. *Chem Commun* **2014**, 50 (51), 6737–6739.
- (32) Deponti, E.; Luisa, A.; Natali, M.; Iengo, E.; Scandola, F. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (43), 16345–16353.
- (33) Vennampalli, M.; Liang, G.; Katta, L.; Webster, C. E.; Zhao, X. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (19), 10094–10100.
- (34) Creutz, C.; Sutin, N.; Brunschwig, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (5), 1297–1298.
- (35) Lo, W. K. C.; Castillo, C. E.; Gueret, R.; Fortage, J.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Thomas, F.; McAdam, C. J.; Jameson, G. B.; McMorran, D. A.; Crowley, J. D.; Collomb, M.-N.; Blackman, A. G. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (9), 4564–4581.
- (36) Oishi, S. *J. Mol. Catal.* **1987**, 39 (2), 225–232.
- (37) Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (3), 728–731.
- (38) Stoll, T.; Gennari, M.; Fortage, J.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Sliwa, M.; Poizat, O.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53 (6), 1654–1658.
- (39) Davalian, D.; Garratt, P. J.; Mansuri, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100 (3), 981–983.
- (40) Brown, G. M. G. M.; Brunschwig, B. S. B. S.; Creutz, C.; Endicott, J. F. J. F.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (5), 1298–1300.
- (41) Shan, B.; Baine, T.; Ma, X. A. N.; Zhao, X.; Schmehl, R. H. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (9), 4853–4859.



# Chapitre V

---

Le triazatriangulénium, un photosensibilisateur organique  
comme substitut au  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ : vers des systèmes  
photocatalytiques de production d'hydrogène dans l'eau  
sans métaux rares

---



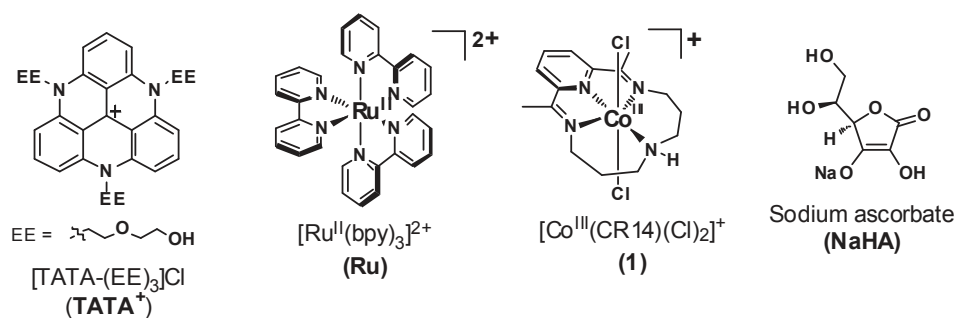
## I Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique de ce manuscrit, il existe une littérature abondante de systèmes actifs en milieu aqueux ou mixte hydro-organique utilisant des catalyseurs basés sur des métaux de transitions, tel que le fer, le nickel et le cobalt, cependant ils reposent pour la plupart sur l'utilisation de complexes de métaux rares et chers comme photosensibilisateurs, les plus utilisés d'entre eux étant le ruthénium(II) tris-bipyridine  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**Ru**) ou l'iridium(III) à ligands phenylpyridine (ppy),  $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]^+$  et leurs dérivés.<sup>1-9</sup> Par ailleurs, ces derniers souffrent d'instabilité, particulièrement en milieu aqueux, car leurs formes réduites (radicaux anions centrés sur le ligand) générés par un piégeage réducteur de leur état excité avec le donneur sacrificiel, peuvent subir une substitution ou une hydrogénation de(s) ligand(s).<sup>10</sup> Comme décrit dans la partie III, paragraphe V du chapitre bibliographique, certains efforts ont été déployés pour s'affranchir de l'utilisation de ces complexes de métaux rares, avec l'utilisation de colorants organiques pour la plupart commerciaux de la famille des xanthènes et des acridiniums, mais également d'autres colorants non commerciaux tels que les bodipys, les pérylènes mono-imide et le fluorène. Quelques études concernent aussi l'utilisation de porphyrines «non métallées». Cependant, les formes réduites radicalaires de ces colorants organiques générées par piégeage réducteur par le donneur d'électron sacrificiel sont très peu stables et subissent des réactions d'hydrogénation ou de déshalogénéation (dans le cas des xanthènes). En d'autres termes, la majorité de ces colorants se dégradent très rapidement au cours du processus photocatalytique, spécialement en milieu acide. En raison de cette faible stabilité souvent couplée à la faible solubilité de ces colorants organiques en solution aqueuse, les études ont généralement été conduites en solvants hydro-organique (*e.g.*  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ). Quelques colorants organiques ont néanmoins été testés en milieu purement aqueux, mais ils nécessitent l'utilisation d'un pH élevé (>10) afin d'assurer leur solubilité et d'améliorer leur stabilité. Seul le système photocatalytique rapporté par Stupp et Wasielewski en 2013 associant un pérylène mono-imide et le catalyseur de nickel phosphine de Dubois est capable d'opérer en milieu aqueux acide (pH = 4,0).<sup>11</sup> Cependant, le colorant forme des hydrogels insolubles par  $\pi$ -stacking dans ce milieu, limitant la surface d'interaction et donc l'activité. En effet, avec ce système, le nombre de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  se limite à 400.

Dans ce contexte, afin de progresser dans le développement de systèmes photocatalytiques sans métaux nobles pour la production d' $\text{H}_2$  qui seraient efficaces et robustes en milieu aqueux, il est nécessaire de développer de nouveaux colorants organiques combinant à la fois une bonne stabilité des formes initiales et réduites dans l'eau, quelque soit des propriétés d'absorption et d'émission adaptées, ainsi qu'un potentiel de réduction suffisamment négatif pour permettre la réduction des catalyseurs de réduction des protons. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à un colorant organique de la famille des carbocations triazatriangulénium, comme substitut du **Ru**. Ces travaux sont réalisés en collaboration avec l'équipe de Philippe Lainé à l'Université de Paris Diderot qui effectue la synthèse de ces colorants. Cette famille de colorants, isolés pour la première fois par Laursen et Krebs en 2000, sont des carbéniums très stables, qui

possèdent en principe toutes les propriétés requises pour être utilisés comme photosensibilisateur dans des systèmes moléculaires de production d'H<sub>2</sub> photo-induite. A notre connaissance, de tels dérivés n'ont jamais été utilisés dans des réactions de transfert d'électrons photo-induits pour des systèmes catalytiques. Dans le but de réaliser les expériences de photocatalyse en milieu aqueux, un dérivé soluble dans l'eau a été synthétisé, via l'introduction d'une chaîne éthoxyéthanol sur chacun des trois atomes d'azote pontants (**Schéma 1**, [TATA(EE)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (noté **TATA<sup>+</sup>**)). Ce colorant a été testé comme photosensibilisateur en association avec le complexe tetraazamacrocyclique de cobalt [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**1**), qui est l'un des catalyseurs pour la réduction des protons les plus efficaces en milieux aqueux acide comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, ainsi qu'avec l'ascorbate de sodium comme donneur sacrificiel. Des études comparatives dans des conditions expérimentales similaires ont également été réalisées avec le photosensibilisateur de **Ru** mettant en évidence le potentiel que représente cette classe de photosensibilisateur pour la catalyse photo-induite.

Dans ce chapitre, nous ferons tout d'abord un bref historique des méthodes de synthèse puis des propriétés et applications des colorants de la famille des cations trianguléniums. Nous présenterons ensuite l'étude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques en milieu organique et aqueux du nouveau dérivé **TATA<sup>+</sup>**. La troisième partie de ce chapitre sera consacrée aux résultats des expériences de production photo-induite de H<sub>2</sub> en milieu aqueux, notamment à la comparaison avec le photosensibilisateur de référence **Ru**. Finalement, nous aborderons l'aspect mécanistique avec la présentation des résultats des études photophysiques et d'absorption transitoire. Ces dernières permettront d'établir les premières étapes du cycle photocatalytique.



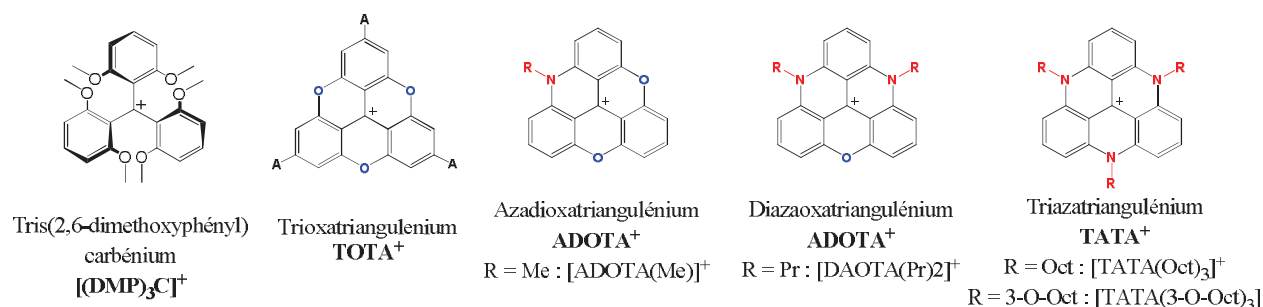
**Schéma 1:** Photosensibilisateurs, donneur sacrificiel et catalyseur utilisés dans ce chapitre.

## II Bref historique de la synthèse et des propriétés des colorants de la famille des cations trianguléniums.

### II.1. Synthèse des cations trianguléniums

L'histoire de la famille des cations trianguléniums commence en 1964 par la synthèse du cation sesquixanthylum (nommé par la suite trioxatriangulénium ou **TOTA<sup>+</sup>**) par Martin et Smith<sup>12</sup>, par réaction du chlorure de pyridinium sur le carbénium tris(2,6-diméthoxyphényl)méthylum [(DMP)<sub>3</sub>C]<sup>+</sup> (**Schéma 2**). Le carbocation plan obtenu permet une

meilleure délocalisation électronique, et possède donc une stabilité accrue. Le nom de triangulénium a été proposé pour ce type de carbocation, en référence à sa forme. Malgré cette première synthèse relativement ancienne, il faudra attendre l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle pour que cette famille s'agrandisse. En effet, Laursen et Krebs ont publié la fonctionnalisation du **TOTA<sup>+</sup>** par des groupements diméthylamino sur la position en para du carbone central en 1998.<sup>13</sup> Par la suite, la même équipe publiera la synthèse du **TATA<sup>+</sup>** en 2000,<sup>14</sup> et, l'année suivante, celles des composés asymétriques **ADOTA<sup>+</sup>** et **DAOTA<sup>+</sup>** (**Schéma 2**).<sup>15</sup>



**Schéma 2** : Structures des carbocations de la famille des trianguléniums et du précurseur [(DMP)<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>.

## II.2. Propriétés et applications des cations trianguléniums

La diversification de ces composés à partir des années 2000 a renouvelé l'intérêt porté à la famille des trianguléniums et leurs dérivés. Leurs propriétés et applications ont fait l'objet d'un article de revue par l'équipe de Lacour en 2014.<sup>16</sup> Comme l'on peut s'y attendre, le passage de l'oxygène à l'azote de **TOTA<sup>+</sup>** vers **TATA<sup>+</sup>** a un impact considérable sur les propriétés du cœur triangulénium. Par exemple, la stabilité vis-à-vis d'attaques nucléophiles est corrélée au nombre d'azotes pontants présents sur le carbénium (**TOTA<sup>+</sup>** < **ADOTA<sup>+</sup>** < **DAOTA<sup>+</sup>** < **TATA<sup>+</sup>**) du fait de l'effet donneur plus important de ce dernier. Le **TATA<sup>+</sup>**, notamment, s'est révélé être suffisamment inerte pour jouer le rôle de catalyseur de transfert de phase pour des réactions d'alkylation, d'époxydation, de cyclopropanation, et d'aziridination, comme montré récemment par Lacour.<sup>17,18</sup> La structure plane conjuguée des trianguléniums a également été mise à profit pour l'interaction avec l'ADN. Ainsi le **TOTA<sup>+</sup>** s'est avéré interagir fortement avec les résidus guanine de l'ADN double brin, et permet d'en réaliser la photo-oxydation.<sup>19</sup>

Les trianguléniums sont également de bons colorants, qui absorbent la lumière dans le visible entre 400 nm et 600 nm (**Tableau 1**). Leurs propriétés optiques peuvent être modulées en fonction du nombre d'atomes d'azotes présents sur le cœur ainsi que par la présence de substituants périphériques en position *para* des phényles. En effet, le spectre d'absorption subit un déplacement bathochromique dans la série de **TOTA<sup>+</sup>** vers **DAOTA<sup>+</sup>**,<sup>15</sup> tandis que l'ajout de substituants donneurs -NMe<sub>2</sub> sur les phényles du **TOTA<sup>+</sup>** ([NMe<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-**TOTA<sup>+</sup>**) augmente considérablement le coefficient d'absorption molaire (**Tableau 1**).<sup>20</sup> La symétrie du triangulénium joue également un rôle prépondérant. Si la symétrie augmente, le composé absorbera à de plus

faibles longueurs d'ondes, ce qui explique par exemple que le **TATA**<sup>+</sup>, composé possédant une symétrie  $D_{3h}$  voie sa bande d'absorption déplacée ipsochromiquement par rapport à celle du **DAOTA**<sup>+</sup>, lui de symétrie  $C_{2v}$ , inversant la tendance relevée précédemment (**Tableau 1**).

Cette différence de symétrie au sein de la série impacte également les propriétés d'émission, ainsi il semble que les composés **ADOTA**<sup>+</sup> et **DAOTA**<sup>+</sup> soient de meilleurs fluorophores que leurs homologues plus symétriques **TOTA**<sup>+</sup> et **TATA**<sup>+</sup>, à la fois en termes de rendement quantique et en temps de vie de fluorescence (**Tableau 1**). De ce fait, les dérivés de l'**ADOTA**<sup>+</sup> et du **DAOTA**<sup>+</sup> possèdent des qualités les rendant attractifs en tant qu'agents d'imagerie biologique *in vitro* et *in vivo*,<sup>21</sup> et ont donc été utilisés pour le marquage de protéines, la détection de lipides ou le marquage cellulaire.<sup>22-24</sup> Outre leurs propriétés d'émission, Dilesh et Gopidas étudièrent les piégeage de la fluorescence de la série triangulénium par différents piègeurs.<sup>25,26</sup> En l'occurrence, si l'état excité du **TOTA**<sup>+</sup> montre une propension marquée à subir un quenching réducteur de sa fluorescence via un transfert d'électron photo-induit (PET), l'ajout d'atomes d'azote sur le cœur (*i.e.* pour **ADOTA**<sup>+</sup>, **DAOTA**<sup>+</sup> et **TATA**<sup>+</sup>) défavorise de plus en plus ce mécanisme au profit d'un piégeage oxydant.

Cette même tendance s'observe aussi à l'état fondamental. En effet, les potentiels rédox des trianguléniums deviennent plus cathodiques (négatifs) avec l'introduction d'atomes d'azote sur le cœur triangulénium<sup>27</sup>. Ainsi, les triazatrianguléniums, possèdent les potentiels de réduction les plus négatifs de la série, les rendant particulièrement intéressants pour la catalyse de réduction des protons photo-induite (**Tableau 1**).

**Tableau 1** : Propriétés photophysiques et électrochimiques des cations trianguléniums.

Composé	Solvant	$E_{red} / V$ (ECS)	$E_{ox} / V$ (ECS)	$\lambda_{abs} / nm$	$\epsilon / M^{-1}.cm^{-1}$	$\lambda_{em} / nm$	$\tau_{fl}$ (ns)	$\Phi_{fl}$	Ref
<b>TOTA</b> <sup>+</sup>	MeCN	-0,22; 0,106	n.d.	450, 476	8300	525	16	0,15	16,26
[(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - <b>TOTA</b> ] <sup>+</sup>	DCM	-1,1	1,30	471	132900	494	n.d.	0,67	13,20
[ <b>ADOTA</b> (Me)] <sup>+</sup>	MeCN	-0,5	n.d.	540	9800	555, 600	26,8	0,42	25
[ <b>DAOTA</b> (Pr) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	MeCN	-0,85	0,4	557	14800	590	24,8	0,46	25
[ <b>TATA</b> (Oct) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	MeCN	-1,4	1,20	525	18200	557	9,4	0,21	25
[ <b>TATA</b> (OOct) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	MeCN	n.d.	n.d.	527	13700	570	8,5	0,20	28

### III Propriétés spectroscopiques et électrochimiques d'un nouveau dérivé de la famille des trianguléniums: le tris(ethoxyéthanol)triazatriangulénium [TATA(EE)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**TATA<sup>+</sup>**)

Dans le chapitre I, nous avons évoqué les propriétés requises d'un photosensibilisateur pour la génération photocatalytique de dihydrogène, à savoir: (i) une bonne absorbance dans le visible afin de récolter un maximum de photons, (ii) un état excité singulet (ou triplet) possédant une durée de vie suffisante pour transférer son électron, et (iii) des orbitales frontières avec des niveaux d'énergie permettant ce transfert, à l'état fondamental (*i.e.* potentiels rédox) ou excité. Les propriétés des cations triazatrianguléniums, évoquées ci-dessus, correspondent bien à ce cahier des charges. Par ailleurs, comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre, les cations trianguléniums n'ont à ce jour pas encore été utilisés en catalyse photo-induite, à notre connaissance.

Le cation tris(ethoxyéthanol)triazatriangulénium [TATA(EE)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**TATA<sup>+</sup>**) (**Schéma 1**) a été synthétisé par l'équipe de Philippe Lainé à l'Université de Paris Diderot. Les chaînes diéthylène glycol, ainsi que le choix du contre-anion Cl<sup>-</sup> permettent d'assurer une excellente solubilité en milieu aqueux dans une large gamme de pH. Par ailleurs, ce composé a également été isolé sous forme de sel d'hexafluorophosphate PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, soluble dans l'acétonitrile, afin d'effectuer une étude spectro-électrochimique dans ce solvant.

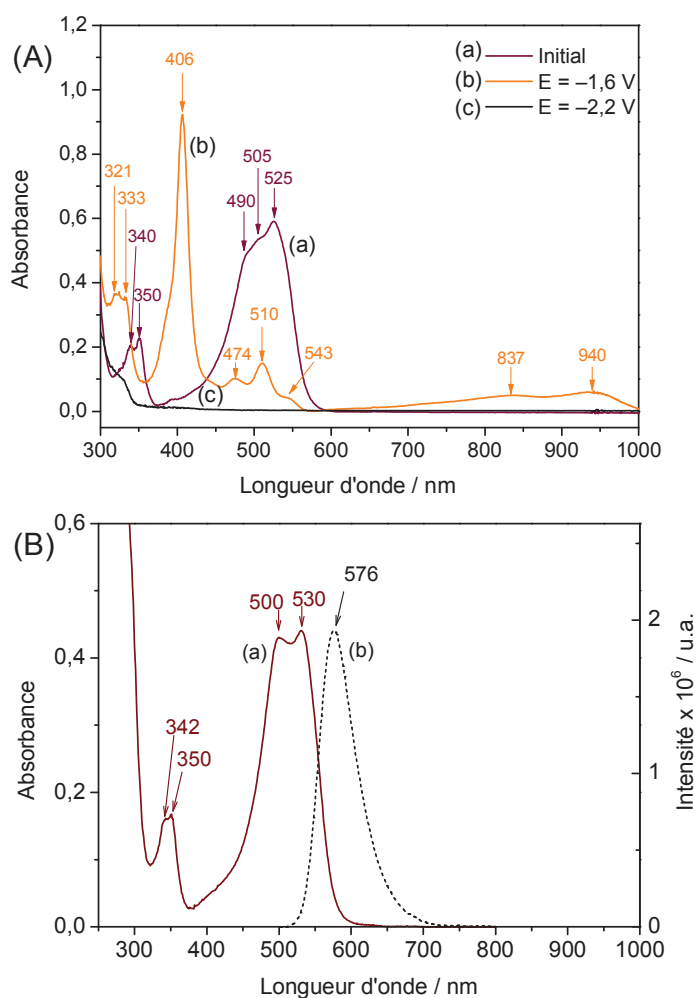
#### III.1. Propriétés spectroscopiques et photophysiques du **TATA<sup>+</sup>**

Le spectre d'absorption du dérivé **TATA**(PF<sub>6</sub>) dans MeCN présente une bande large dans le visible entre 425 et 590 nm avec un maximum à 525 nm ( $\epsilon \approx 13400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) associé à deux épaulements à 505 nm et 490 nm, ainsi que deux bandes peu intenses à 340 et 350 nm (**Figure 1A**). Sørensen et al ont publié en 2013 des propriétés d'absorptions similaires, en termes de  $\lambda_{\text{max}}$  et de  $\epsilon$  pour un triazatriangulénium de structure proche portant comme substituants sur l'azote des chaînes alkyles ([**TATA**(Oct)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) ou alkyles étherées ([**TATA**(3-O-Oct)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) (**Schéma 2**).<sup>28</sup>

Les expériences de photocatalyse sont réalisées en milieu aqueux tamponné, il est donc important d'obtenir des données spectroscopiques du dérivé **TATA<sup>+</sup>** dans ce solvant d'autant plus qu'à notre connaissance, de telles études n'ont pas encore été décrites dans la littérature. Dans l'eau, l'allure du spectre d'absorption de **TATA<sup>+</sup>** est assez similaire à celle obtenue dans CH<sub>3</sub>CN avec une large bande dans le visible présentant deux maxima à 500 et 530 nm ( $\epsilon \approx 8800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) d'égales intensités (**Figure 1B**) et deux bandes de faible intensité à 342 et 350 nm. Le spectre d'émission de **TATA<sup>+</sup>** en solution aqueuse à 298 K présente un maximum à 576 nm, proche de sa bande d'absorption ( $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ ) avec un faible déplacement de Stokes de 50 nm, typique d'un état excité singulet (**Figure 1B**). Le rendement quantique de la fluorescence a été mesuré à 9% dans l'éthanol en utilisant comme référence la Rhodamine 6G. Dans l'eau, le temps de vie ( $\tau_0$ ) de l'état excité a été mesuré à environ 14 ns à pH 4,5, ce qui est relativement élevé pour l'état singulet d'un colorant organique (voir Chapitre I, paragraphe II). Encore une fois, ces



résultats corrèlent bien avec ceux obtenus dans l'acétonitrile par Sørensen pour les analogues  $[\text{TATA}(\text{Oct})_3]^+$  et  $[\text{TATA}(3\text{-O-Oct})_3]^+$  (**Tableau 1**); la faible augmentation du  $\lambda_{\text{em}}$  ainsi que du  $\tau$  de  $\text{TATA}^+$  dans l'eau pouvant être attribuée au changement de solvant.<sup>28</sup> Du spectre d'absorption et d'émission nous pouvons estimer la valeur de l'énergie de l'état excité ( $E_{0,0}$ ) à 2,24 eV, une valeur légèrement plus élevée que celle du **Ru** (2,1 eV). Bien que le temps de vie de l'état excité  $\text{TATA}^+$  (noté  $\text{TATA}^*$ ) soit significativement plus court que celui de **Ru** dans l'eau (de l'ordre de la  $\mu\text{s}$ ), il devrait être suffisamment long pour permettre des réactions de transfert d'électrons bimoléculaire. La durée de vie de l'état excité singulet de la famille des colorants organiques utilisés dans les systèmes photocatalytiques pour la production de  $\text{H}_2$  mentionné dans l'introduction, inférieure à 5 ns, est trop courte pour permettre un transfert d'électron intermoléculaire en solution homogène.



**Figure 1** : Spectres d'absorption UV-Visible (A) d'une solution de MeCN + 0,1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$  contenant  $\text{TATA}(\text{PF}_6)$  (0,5 mM) avant (a) et après une électrolyse exhaustive à  $E = -1,6\text{ V}$  Ag/AgNO<sub>3</sub> (formation de  $\text{TATA}^*$ ) (b), après une électrolyse exhaustive à  $E = -2,2\text{ V}$  (c). (B) Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de  $\text{TATA}(\text{Cl})$  (0,5 mM) dans un tampon acétate 1 M à pH 4,5. Trajet optique 1 mm. (a) et spectre d'émission (normalisé) d'une solution aqueuse de  $\text{TATA}(\text{Cl})$  (10  $\mu\text{M}$ ) dans un tampon acétate 0,1 M à pH 4,0

Cependant, il a été démontré que la présence de substituants halogènes lourds dans des dérivés de fluorescéine (Rose Bengal (**RB**), l'Eosine (**EY**), l'Erythrosine B (**EB**)) ou dans les bodipy, facilite le croisement intersystème (CIS) sous photoexcitation depuis l'état excité singulet initialement formé vers un état excité triplet de plus longue durée de vie ( $> 25 \mu\text{s}$ ) à partir duquel le transfert d'électrons bimoléculaire peut se produire. Cependant, les substituants halogènes contribuent également à la dégradation de ces colorants via le clivage des liaisons carbone-halogène dans les formes réduites des colorants (voir Chapitre I, paragraphe V).

### III.2. Propriétés électrochimiques dans l'acétonitrile de **TATA**<sup>+</sup>: électrogénération et caractérisation de l'état réduit **TATA**<sup>•</sup>

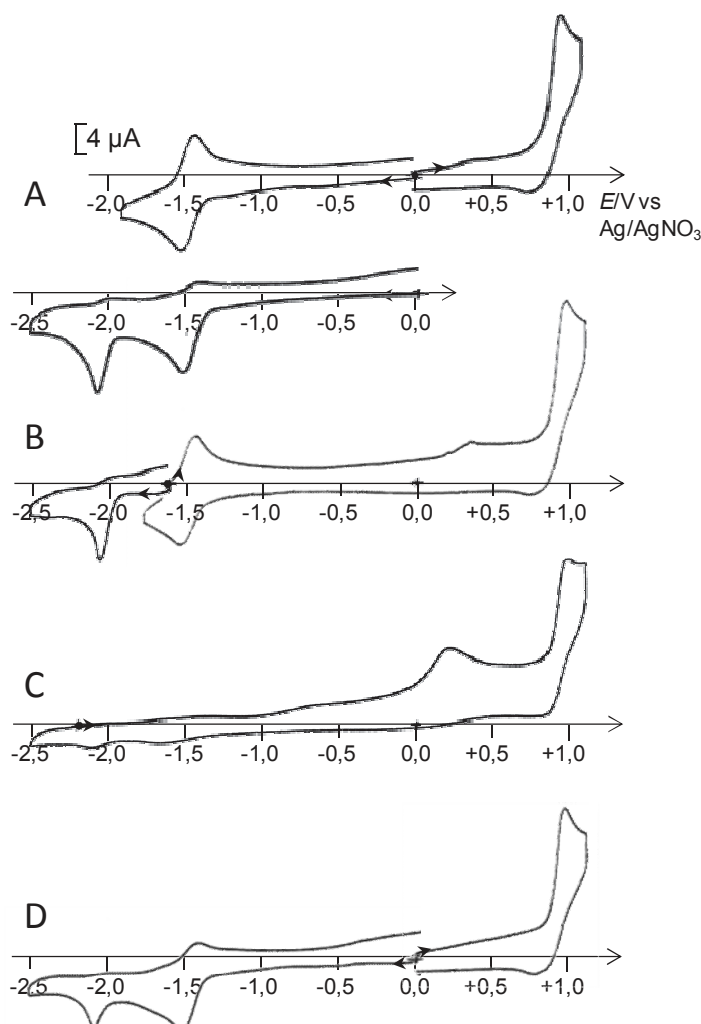
Comme nous l'avons montré dans les précédents chapitres, au cours de la photocatalyse de réduction des protons, le cycle catalytique fait généralement intervenir initialement un piégeage réducteur de l'état excité du PS par le DS, ce dernier étant en large excès. De ce fait, le potentiel de réduction du PS est de première importance, car il va conditionner la faisabilité du transfert électronique vers le catalyseur. La stabilité de la forme réduite radicalaire du PS est également un facteur très important pour les systèmes photocatalytiques impliquant un mécanisme réducteur, et souvent l'un des principaux processus de désactivation des systèmes photocatalytiques.

Afin de déterminer les potentiels des différents systèmes rédox de **TATA**<sup>+</sup>, et d'obtenir des informations sur la stabilité des états réduits ainsi que leur signature spectroscopique, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ce dérivé dans l'acétonitrile et dans l'eau sous atmosphère inerte. En milieu aqueux, nous n'avons pas réussi à obtenir une voltammétrie cyclique bien définie, bien que deux signaux soient discernables en oxydation à  $E = 0,8 \text{ V vs Ag/AgCl}$  et en réduction à  $E = -1,22 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . Ces signaux pourraient correspondre respectivement à l'oxydation en **TATA**<sup>2+</sup> et à la réduction en **TATA**<sup>•</sup> étant donné la proximité de ces potentiels avec ceux mesurés dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (*vide infra*).

Dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , en accord avec les composés de cette famille,<sup>25,27,29-31</sup> la voltammétrie cyclique de **TATA**(PF<sub>6</sub>) présente en réduction deux processus rédox successifs, un premier réversible à  $E_{1/2} = -1,48 \text{ V vs Ag/AgNO}_3$  (*i. e.*  $-1,18 \text{ vs ECS}$ ), correspondant à la réduction **TATA**<sup>+</sup> en **TATA**<sup>•</sup> et un second irréversible à  $E_{p_c} = -2,10 \text{ V}$  correspondant vraisemblablement à la formation de l'espèce **TATA**<sup>-</sup> (**Figure 2A** et **Tableau 2**). En oxydation, quatre processus successifs sont observables à  $E_{p_a} = +0,96, +1,38, +1,68$  et  $+2,14 \text{ V}$  (seul le premier est présenté sur la **Figure 2A**). Le premier correspondrait à l'oxydation **TATA**<sup>+</sup> en **TATA**<sup>2+</sup> et les suivants à l'oxydation des amines greffées sur le cœur.<sup>27</sup> Le potentiel relativement négatif observé pour la première vague de réduction de ce colorant ( $E_{1/2} = -1,18 \text{ V ECS}$ ) va permettre une réduction efficace du catalyseur de réduction des protons  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+$  (**1**) ( $E_{1/2} = -0,85 \text{ V ECS}$  pour le couple « $\text{Co}^{\text{II/I}}$ » en milieu aqueux, **Tableau 2**) par la forme réduite radicalaire, **TATA**<sup>•</sup>. Bien que ce potentiel de réduction soit moins négatif que celui de **Ru** d'environ 160 mV (si l'on compare les potentiels dans l'acétonitrile, **Tableau 2**), il est plus négatif que la plupart des colorants organiques déjà employés

pour la réduction des protons (voir Chapitre I, paragraphe II). En effet, la famille des rhodamines présente un faible pouvoir réducteur (-0,54 à -0,74 V *vs* ECS) tandis que la plupart des autres familles de colorants se réduisent vers -1 V *vs* ECS. Seuls la fluorescéine et les dérivés bodipy non halogénés présentent des potentiels de réduction équivalents au TATA<sup>+</sup> (de -1,16 à -1,25 V *vs* ECS). Cependant, rappelons que pour ces deux familles de colorants, l'état excité singulet rend les transferts d'électrons intermoléculaires peu efficaces, voire inefficaces (voir Chapitre I, paragraphe V).

Une première électrolyse à  $E = -1,6$  V de la solution de TATA<sup>+</sup>, consommant un électron, conduit à la formation du radical neutre TATA<sup>•</sup>. Le spectre RPE bande X de cette espèce présente un signal isotropique centré à  $g = 2,00$ , caractéristique d'un radical organique, ce qui est en accord avec la formation de TATA<sup>•</sup> (Figure 3). La voltammétrie cyclique après électrolyse, similaire à la voltammétrie cyclique initiale, indique l'absence de réaction chimique au cours de la réduction et la formation quantitative de TATA<sup>•</sup> (Figure 2B).

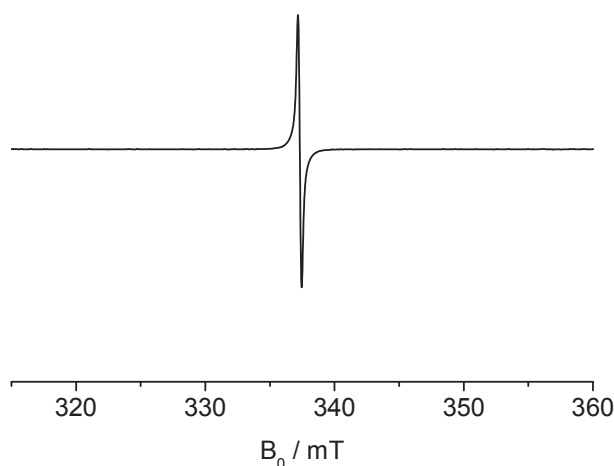


**Figure 2 :** Voltammétries cycliques sur électrode de carbone ( $\varnothing = 3$  mm) à  $v = 100$  mV.s<sup>-1</sup> de solution de TATA(PF<sub>6</sub>) (0,5 mM) dans MeCN + 0,1 M [Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> (A) et après électrolyse exhaustive à  $E = -1,6$  V (formation de TATA<sup>•</sup>) (B), à  $E = -2,2$  V (C) et à  $E = +0,6$  V (reformation quantitative de TATA<sup>+</sup>).

L'enregistrement du spectre UV-Visible après l'électrolyse exhaustive permet d'observer la signature du TATA• (Figure 1A, spectre b). Le spectre du TATA• montre une transition très intense à 406 nm ainsi que trois bandes de faible intensité à 474 nm, 510 nm et 543 nm; à hautes longueurs d'ondes, deux transitions peu intenses sont observables à 837 nm et 940 nm. La solution finale présente une couleur orange très intense. Aucune modification du spectre et de la voltammétrie cyclique n'est observée après plus d'une heure confirmant l'excellente stabilité de cet état réduit TATA• en milieu organique. Cette stabilité peut être imputée à la structure particulière du colorant. En effet un squelette plan aromatique incorporant trois groupements azotés donneurs est de nature à favoriser une délocalisation du radical. Les espèces dont le radical est moins délocalisé (*i.e.* états MLCT) sont plus réactives et ont tendance à dimériser ainsi qu'à réagir avec le solvant.<sup>29</sup>

**Tableau 2 :** Potentiels électrochimiques des photosensibilisateurs TATA<sup>+</sup> et Ru, et du catalyseur 1 dans CH<sub>3</sub>CN et H<sub>2</sub>O.  $E_{1/2} = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$ ;  $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$ . Les potentiels référencés par rapport à Ag/AgNO<sub>3</sub> (10 mM) peuvent-être converti par rapport au couple ferrocene/ferricinium en soustrayant 87 mV, et par rapport à l'Electrode au Calomel Saturée (ECS) en additionnant 298 mV.

Composé	Solvant	Potentiels rédox/V ( $\Delta E_p$ /mV) vs Ag/0,01 M AgNO <sub>3</sub>		
[Co <sup>III</sup> (CR14)(Cl) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) (1) <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]ClO <sub>4</sub>	$E_{1/2} = -0,41$ V (90) (Co <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -0,86$ V (110) (Co <sup>III</sup> or CR/CR <sup>•</sup> )	$E_{1/2} = -1,79$ V (70) (CR/CR <sup>•</sup> or CR <sup>•</sup> /CR <sup>2•</sup> )
[Co <sup>III</sup> (CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (1-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ) <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]ClO <sub>4</sub>	$E_{1/2} = +0,32$ V (500) (Co <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -0,79$ V (80) (Co <sup>III</sup> or CR/CR <sup>•</sup> )	$E_{1/2} = -1,79$ V (70) (CR/CR <sup>•</sup> or CR <sup>•</sup> /CR <sup>2•</sup> )
[TATA(EE) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) (TATA <sup>+</sup> )	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]BF <sub>4</sub>	$E_{p_a} = +0,96$ V (TATA <sup>2+</sup> /TATA <sup>+</sup> )	$E_{1/2} = -1,48$ V (110) (TATA <sup>+</sup> /TATA <sup>•</sup> )	$E_{p_c} = -2,10$ V (TATA <sup>•</sup> /TATA)
[TATA(Oct) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> )	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]BF <sub>4</sub>	$E_{1/2} = +0,98$ V (60) (TATA <sup>2+</sup> /TATA <sup>+</sup> )	$E_{1/2} = -1,53$ V (100) (TATA <sup>+</sup> /TATA <sup>•</sup> )	$E_{p_c} = -2,25$ V (TATA <sup>•</sup> /TATA)
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> (Ru) <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub> CN, 0,1M [Bu <sub>4</sub> N]ClO <sub>4</sub>	$E_{1/2} = +0,98$ V (80) (Ru <sup>III/II</sup> )	$E_{1/2} = -1,64$ V (60) (Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>I</sup> )	$E_{1/2} = -1,83$ (60) et -2,08 V (70)
Composé	Solvant	Potentiels rédox/V ( $\Delta E_p$ /mV) vs SCE		
[Co <sup>III</sup> (CR14)(Cl) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) or [Co <sup>III</sup> (CR14)(Cl) <sub>2</sub> ](Cl) (1) <sup>3,a</sup>	H <sub>2</sub> O, 0,1M NaCF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	$E_{1/2} = +0,23$ V (128) (Co <sup>III/II</sup> )		$E_{1/2} = -0,85$ V (69) (Co <sup>III</sup> ou CR/CR <sup>•</sup> )
[Co <sup>III</sup> (CR14)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (1) <sup>4</sup>	H <sub>2</sub> O (pH 7)	$E_{1/2} \approx +0,2$ V (Co <sup>III/II</sup> )		$E_{1/2} \approx -0,85$ V (Co <sup>III</sup> ou CR/CR <sup>•</sup> )
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> (Ru) <sup>5,6</sup>	H <sub>2</sub> O (pH 7)	$E_{1/2} = +1,03$ V (Ru <sup>III/II</sup> )		$E_{1/2} = -1,50$ V (Ru <sup>II</sup> /Ru <sup>I</sup> )
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> * (Ru*) <sup>5,6,c</sup>	H <sub>2</sub> O (pH 7)	-1,07 V (Ru <sup>III</sup> /Ru <sup>II*</sup> )		+0,60 V (Ru <sup>II*</sup> /Ru <sup>I</sup> )
HA <sup>-</sup> (ascorbate de sodium) <sup>7</sup>	H <sub>2</sub> O (pH 3,58)	$E_{p_a} = +0,11$ V		



**Figure 3 :** Spectre RPE en bande X à 100 K d'une solution de **TATA**(PF<sub>6</sub>) (0,5 mM) dans MeCN + 0,1 M [Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> après une électrolyse exhaustive à  $E = -1,6$  V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> (formation de **TATA**<sup>•</sup>).

Nous avons tenté par la suite de générer le l'état bi-réduit **TATA**<sup>-</sup> par une deuxième électrolyse exhaustive à  $E = -2,2$  V. Cette électrolyse consomme également un électron. La couleur de la solution s'estompe progressivement durant l'électrolyse pour devenir incolore en fin d'électrolyse. Le spectre d'absorption correspondant ne possède plus aucune transition dans les longueurs d'ondes visibles (**Figure 1A**, spectre c). L'espèce obtenue présente une voltammétrie cyclique très différente des précédentes, puisque l'on observe la disparition des deux processus en réduction, et l'émergence d'une nouvelle vague d'oxydation irréversible à  $E_{pa} = +0,3$  V (**Figure 2C**) qui correspond à la formation d'une nouvelle espèce par réaction chimique couplée au deuxième processus de réduction. Cette vague est suivie par les deux processus en oxydation à  $E_{pa} = +0,9$  et  $E_{pa} = +1,36$  V, déjà présents sur la voltammétrie cyclique initiale. Ce comportement électrochimique indique que l'oxydation de la nouvelle espèce formée conduit à la régénération du composé initial **TATA**<sup>+</sup>. Ceci est confirmé par une électrolyse retour à  $E = +0,6$  V, qui consomme deux électrons, et restaure la voltammétrie cyclique (**Figure 2D**) et le spectre UV-Visible initiaux. Ce résultat témoigne de la réversibilité du phénomène chimique mis en jeu lors du deuxième processus de réduction de **TATA**<sup>+</sup>.

La réduction chimique de cations hélicéniums diméthoxyquinacridinium (DMQA<sup>+</sup>), dont la structure est proche de celle du **TATA**<sup>+</sup> a été décrite récemment dans la littérature, notamment par Lacour et Laursen.<sup>29,32,33</sup> Le traitement de ces hélicéniums par un réducteur chimique donneur d'hydrures, (*i.e.* NaBH<sub>4</sub>) forme des hélicènes neutres (DMQA-H) qui ont la particularité d'être incolores. De façon générale, l'addition de nucléophiles sur ces carbéniums conjugués mène à la perte de coloration, du fait de la rupture d'aromaticité occasionnée par le passage du carbone central à une hybridation sp<sup>3</sup>. Ces informations peuvent apporter un élément de réponse quant à la perte de coloration que nous avons observé au cours de l'électrolyse, qui peut donc être due à la formation d'un adduit de l'anion **TATA**<sup>-</sup> avec différentes espèces en solution ou avec le solvant. De plus, l'équipe de Lacour a montré que l'utilisation d'une base forte (n-BuLi) sur ces hélicènes

neutres (DMQA-H), conduisant vraisemblablement à la formation de l'anion (DMQA-), provoquant une coloration en rouge de la solution initialement incolore.<sup>32</sup> Nous pouvons donc supposer que l'anion analogue TATA-, généré par électrolyse à deux électrons, serait lui aussi coloré, car bien qu'hybridé  $sp^3$ , le carbanion peut être délocalisé, générant des formes mésomères conjuguées.

Finalement, à partir d'une solution de TATA<sup>+</sup> nous avons tenté de générer par électrolyse exhaustive à  $E = 1,0$  V la forme mono-oxydée TATA<sup>2+</sup>. Durant l'électrolyse, la couleur de la solution devient violette intense. Le spectre UV-Vis correspondant montre une transition visible large, avec deux maxima à 455 et 541 nm ainsi qu'un épaulement moins intense à 650 nm. Des voltammétries cycliques enregistrés régulièrement au cours de l'électrolyse montrent la diminution progressive de l'intensité des processus rédox du TATA<sup>+</sup>, ainsi que l'apparition de plusieurs signaux irréversibles peu définis et l'augmentation du courant capacitif. Cela semble indiquer une dégradation progressive du TATA<sup>2+</sup>, qui s'avère cette fois ci irréversible même après une électrolyse retour à  $E = 0$  V.

## IV Performances photocatalytiques de production d'hydrogène du système TATA<sup>+</sup>/[Co(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**1**)/NaHA/H<sub>2</sub>A

Les performances photocatalytiques de production d'H<sub>2</sub> du système sans métal noble TATA<sup>+</sup>/**1**/NaHA/H<sub>2</sub>A ont été évaluées dans d'eau à 298 K. L'irradiation est réalisée, comme dans les précédents chapitres par une lampe au Xénon dans le visible ( $\lambda = 400-700$  nm) (voir Partie Expérimentale).

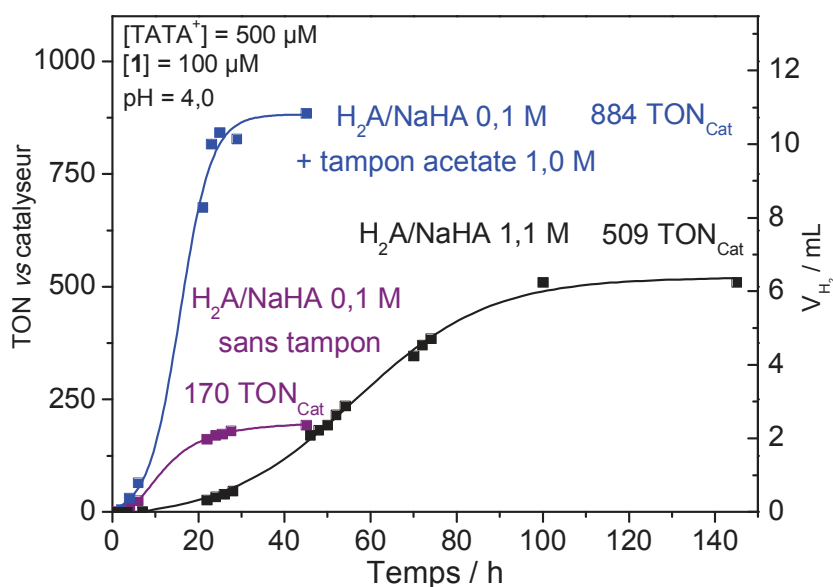
### IV.1. Optimisation des conditions

#### IV.1.a. Concentration d'ascorbate

Le système **Ru**/**1**/NaHA/H<sub>2</sub>A, que nous avons présenté chapitre III est très efficace en milieu aqueux. Par exemple, 820 TON<sub>Cat</sub> sont obtenus à pH 4,0 après 20 h d'irradiation pour des concentrations respectives de 100  $\mu$ M pour **1**, 500  $\mu$ M pour **Ru** et 1,1 M pour le couple H<sub>2</sub>A/NaHA, ce qui correspond à un volume de 10,15 mL d'H<sub>2</sub> pour un volume de 5 mL de solution catalytique.<sup>34</sup> Dans des conditions expérimentales identiques, le nouveau système TATA<sup>+</sup>/**1**/NaHA/H<sub>2</sub>A se révèle également très efficace, puisque 509 TON<sub>Cat</sub> sont obtenus en 140 h, ce qui correspond à environ 6 mL de H<sub>2</sub> (**Figure 4**). Si cela montre que le système peut se montrer actif sur une longue période (plus de 4 jours), un temps d'induction très long (environ 20 heures) est observé avant le démarrage de la catalyse. Ce laps de temps peut contribuer à l'augmentation de la concentration des espèces oxydées de l'ascorbate (*i.e.* HA<sup>•-</sup> et A), qui ont un effet délétère sur l'activité, comme évoqué précédemment. Lorsque l'on diminue la concentration du couple NaHA/H<sub>2</sub>A à 0,1 M, le temps d'induction est considérablement réduit mais seulement 170 TON<sub>Cat</sub> sont obtenus. En effet, en absence de tampon, la consommation d'ascorbate du milieu réactionnel entraîne une diminution du pH, provoquant une dégradation du système qui conduit



à l'arrêt prématuré de la catalyse. L'utilisation d'un tampon acétate 1,0 M pour maintenir le pH, permet en effet d'obtenir une valeur de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  beaucoup plus élevée de 884 en 46 h (**Figure 4**), valeur très proche de celle obtenue pour le système **Ru** (500  $\mu\text{M}$ )/**1** (100  $\mu\text{M}$ )/NaHA (0,55 M)/ $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M) à pH 4,0.

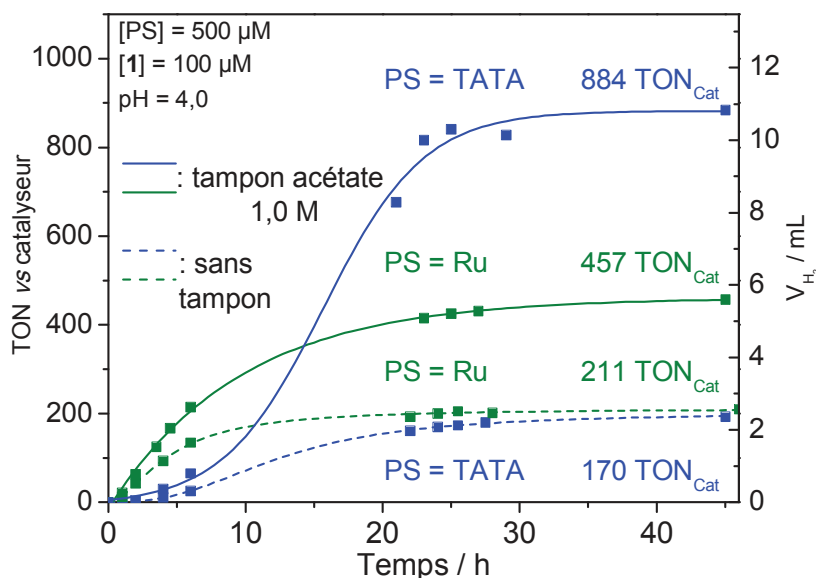


**Figure 4 :** Production photocatalytique d' $\text{H}_2$  (en termes de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $V_{\text{H}_2}$ ) en fonction du temps de solutions aqueuses désoxygénées (5 mL) à pH = 4,0 de **TATA**<sup>+</sup> (500  $\mu\text{M}$ ) et **1** (100  $\mu\text{M}$ ) contenant NaHA (0,55 M)/ $\text{H}_2\text{A}$  (0,55 M) (noir); NaHA (0,05 M)/ $\text{H}_2\text{A}$ (0,05 M) (violet) et NaHA (0,05 M) / $\text{H}_2\text{A}$  (0,05 M en présence de tampon acétate à 1,0 M (bleu).

L'augmentation de la vitesse de dégagement d' $\text{H}_2$ , ainsi que la diminution de la période d'induction observée à une concentration en tampon  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  de 0,1 M confirme que l'excès d'ascorbate semble avoir un effet néfaste sur l'activité photocatalytique du système lorsque **TATA**<sup>+</sup> est utilisé comme PS. Nous avons donc choisi de poursuivre les études sur ce système avec une concentration de NaHA/ $\text{H}_2\text{A}$  à 0,1 M, et d'utiliser un tampon acétate 1,0 M afin de conserver un pH fixe au cours de la photocatalyse.

Nous avons tout d'abord comparé l'activité photocatalytique de **TATA**<sup>+</sup> à celle de **Ru** dans ces conditions avec une concentration de 0,1 M en tampon NaHA/ $\text{H}_2\text{A}$  en présence ou non de tampon acétate (**Figure 5**). On constate qu'en présence de tampon acétate, le nombre de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  avec **Ru** est presque divisé par deux comparé à celui obtenu avec **TATA**<sup>+</sup> (457 *vs* 884, respectivement), tandis que sans tampon acétate, les  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  sont quasiment similaires (211 *vs* 170  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  pour **Ru** et **TATA**<sup>+</sup>, respectivement). Par ailleurs, comme pour les expériences réalisées avec le tampon NaHA/ $\text{H}_2\text{A}$  à 1,1 M (voir chapitres précédents) aucun temps d'induction au début de la catalyse n'est observé avec **Ru**, ce qui montre bien qu'il s'agit d'un phénomène intrinsèque au **TATA**<sup>+</sup>.





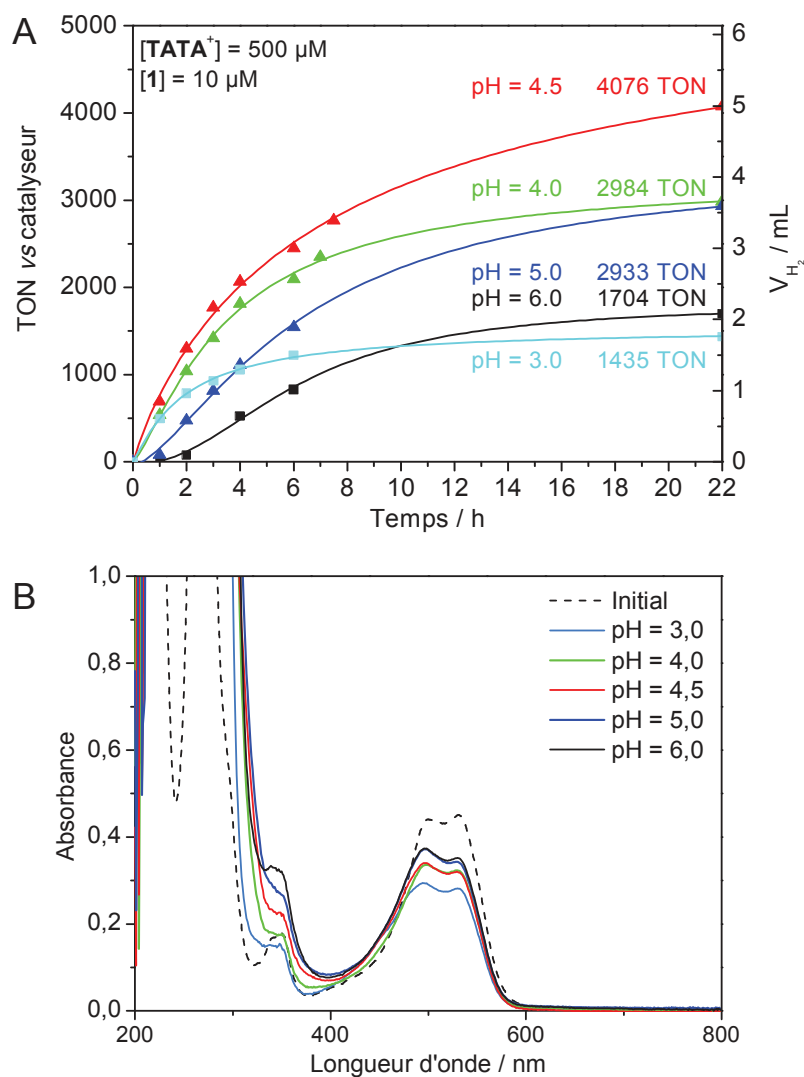
**Figure 5 :** Activité photocatalytique de production d' $H_2$  (en termes de  $TON_{Cat}$  et  $V_{H_2}$ ) en fonction du temps de solutions aqueuses désoxygénées (5 mL) de tampon acétate 1,0 M à  $pH = 4,0$  contenant  $NaHA/H_2A$  (0,1 M), **1** (100  $\mu M$ ) et **TATA**<sup>+</sup> (500  $\mu M$ ) (courbes bleues) ou **Ru** (500  $\mu M$ ) (courbes vertes).

#### IV.1.b. Optimisation du pH

Après avoir fixé la concentration de donneur d'électron sacrificiel, nous avons par la suite étudié l'influence du pH sur l'activité de ce nouveau système. Comme mentionné dans les chapitres précédents, à  $pH$  élevé, la plus grande quantité d'ascorbate favorise la réduction du PS, et de ce fait la formation du Co(I) tandis qu'à faible  $pH$ , la formation de l'hydrure Co(III)-H est favorisée. Nous avons également déjà remarqué pour les systèmes utilisant le PS **Ru**, un faible  $pH$  résulte généralement en une production d' $H_2$  rapide mais limitée dans le temps par la dégradation du système, tandis qu'un  $pH$  élevé est synonyme d'une production lente mais plus stable dans le temps, du fait d'une dégradation bien plus lente du système.

Pour effectuer cette étude, nous avons choisi les conditions de concentration suivantes: 0,1 M pour le tampon  $H_2A/NaHA$ , 500  $\mu M$  pour le **TATA**<sup>+</sup> et 10  $\mu M$  de **1**. Cette plus faible concentration en catalyseur permet d'accélérer la catalyse, une tendance souvent observée pour les systèmes moléculaires à trois composants de la littérature comme montré dans les précédents chapitres. Quel que soit le  $pH$ , le système est très actif avec des valeurs de  $TON_{Cat}$  qui excèdent largement 1000 (**Figure 6A**). L'activité est maximale à  $pH = 4,5$  avec 4076  $TON_{Cat}$ , tandis que les  $pH$ s de 4,0 et 5,0 montrent une activité similaire avec 2984 et 2933  $TON_{Cat}$  respectivement. Aux  $pH$ s de 3,0 et 6,0, l'activité est moindre avec 1435 et 1704  $TON_{Cat}$ , respectivement. Les courbes des  $pH$ s 3,0, 4,0 et 4,5 présentent des  $TOF_{Cat}$  initiaux similaires sans période d'induction, mais la stabilité du système est bien supérieure lorsque le  $pH$  augmente, c'est-à-dire à  $pH$ s 4,0 et 4,5, ce qui conduit à des valeurs de  $TON_{Cat}$  plus élevées. Inversement les  $TOF$  initiaux diminuent considérablement à des  $pH > 4,5$  et l'on observe une période d'induction qui commence à

apparaître à pH = 5,0 et est un peu plus marquée à pH = 6,0. L'enregistrement de spectres UV-Visible avant et après la catalyse permet d'évaluer la dégradation du photosensibilisateur après 22h d'irradiation en observant la diminution de l'intensité de la bande visible à 500 nm (**Figure 6B**). L'absorbance observée en dessous de 350 nm est principalement due à l'ascorbate de sodium et à ses éventuels produits de dégradation.



**Figure 6 :** (A) Production photocatalytique d' $H_2$  (en termes de  $TON_{Cat}$  et  $V_{H_2}$ ) en fonction du temps et (B) spectres UV-Visibles initial et après 22h d'irradiation de solutions aqueuses de tampon acétate 1,0 M désaérées (5 mL) contenant TATA<sup>+</sup> (500 µM), **1** (10 µM) et H<sub>2</sub>A/NaHA (0,1 M) à différents pHs.

Après 22h d'irradiation, à pH 3,0, 70% d'intensité est conservée contre 85% à pH = 6,0 et pH = 5,0 et 75% à pH 4,5 après 22h d'irradiation. Le colorant organique est donc très stable en conditions catalytiques, même à pH acide.

## IV.2. Etude de l'activité catalytique du système **TATA<sup>+</sup>/1/H<sub>2</sub>A/NaHA** en conditions optimisées et comparaison avec celle du **Ru**

L'activité photocatalytique du système **TATA<sup>+</sup>/1/H<sub>2</sub>A/NaHA** étant maximale à pH 4,5 en présence de tampon acétate (1,0 M) et de H<sub>2</sub>A/NaHA à 0,1 M, nous l'avons davantage exploré dans ces conditions (**Tableau 3**). Des expériences de contrôle en l'absence soit du **TATA<sup>+</sup>**, soit du couple H<sub>2</sub>A/NaHA n'ont abouti à aucune production mesurable de H<sub>2</sub>, cependant une très faible quantité de H<sub>2</sub> a été détectée pour une solution contenant uniquement **TATA<sup>+</sup>** (500 μM) et H<sub>2</sub>A/NaHA (0,1 M) à pH = 4,5. Cette quantité d'H<sub>2</sub> se situant dans la marge d'erreur (4 %) peut être considérée comme négligeable (**Tableau 3**).

**Tableau 3** : Activités photocatalytiques de production de H<sub>2</sub> de tous les systèmes étudiés en termes de TON<sub>Cat</sub>, TOF<sub>Cat</sub> et V<sub>H<sub>2</sub></sub>. Les expériences ont été conduites à 298 K dans l'eau (5 mL) sous irradiation visible.

PS (conc)	Catalyseur (1) (conc)	pH	PS/Cat	TON <sub>Cat</sub> <sup>a</sup> (*TON <sub>Cat</sub> ) <sup>b</sup>	TOF <sub>Cat</sub> <sup>a</sup>	V <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>a</sup> (*V <sub>H<sub>2</sub></sub> ) <sup>b</sup> mL	Temps Irrad. <sup>c</sup>
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (100 μM)	4,0	5/1	-	-	0,03	46 h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>Blank</b>	4,0		-	-	0	22h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>Blank</b>	4,5		-	-	0,033	21h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (10 μM)	3,0	50/1	1435	569	1,76	22h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (10 μM)	4,0	50/1	2984	580	3,66	22h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (10 μM)	5,0	50/1	2933	325	3,59	22h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (10 μM)	6,0	50/1	1704	200	2,09	22h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (10 μM)	4,5	50/1	4076 (4049)	960	4,99	23,5h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (10 μM)						
	avec Hg	4,5	50/1	4004	590	4,9	22,5h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (50 μM)	4,5	10/1	920	94	5,64	22h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (5 μM)	4,5	100/1	5914 (5860)	2100	3,62	22,5h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (2,5 μM)	4,5	200/1	7380 (7270)	2500	2,26	22,5h
<b>TATA<sup>+</sup></b> (500 μM)	<b>1</b> (1 μM)	4,5	500/1	8952 (8631)	6500	1,1	22h
<b>Ru</b> (500 μM)	<b>Blank</b>	4,5				0,13	21h
<b>Ru</b> (500 μM)	<b>1</b> (50 μM)	4,5	10/1	912 (890)	240	5,59 (5,46)	22h
<b>Ru</b> (500 μM)	<b>1</b> (10 μM)	4,5	50/1	1192 (1086)	900	1,46 (1,33)	22h
<b>Ru</b> (500 μM)	<b>1</b> (5 μM)	4,5	500/1	2034 (1822)	2250	1,25 (1,12)	22h

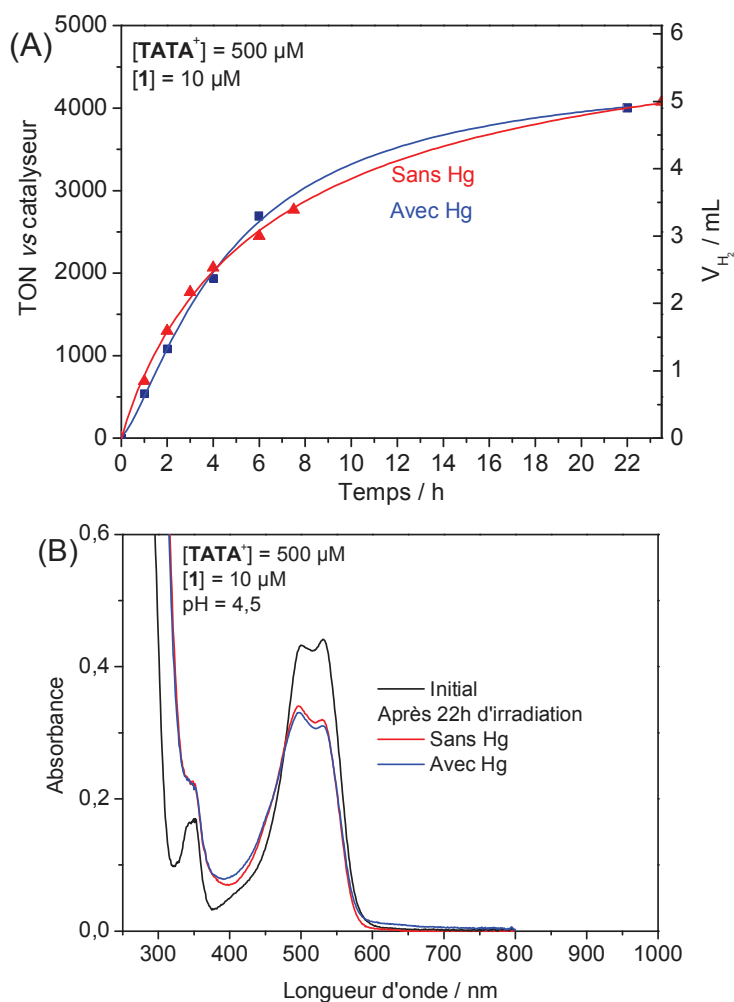
<sup>a</sup>TON<sub>Cat</sub> et TOF<sub>Cat</sub> sont respectivement le nombre maximal et la fréquence initiale (TOF<sub>Cat</sub> = TON<sub>Cat</sub>·h<sup>-1</sup>) de cycle catalytique par molécule de catalyseur obtenue par le système jusqu'à l'arrêt de la production et V<sub>H<sub>2</sub></sub> les volumes correspondants.

<sup>b</sup>\*TON<sub>Cat</sub>, \*TOF<sub>Cat</sub> et \*V<sub>H<sub>2</sub></sub> représentent les valeurs corrigées de TON<sub>Cat</sub>, TOF<sub>Cat</sub> et V<sub>H<sub>2</sub></sub>, respectivement, obtenus après soustraction de la production de H<sub>2</sub> du système sans catalyseur avec seulement **Ru**.

<sup>c</sup>Irrad. time: durée d'irradiation.

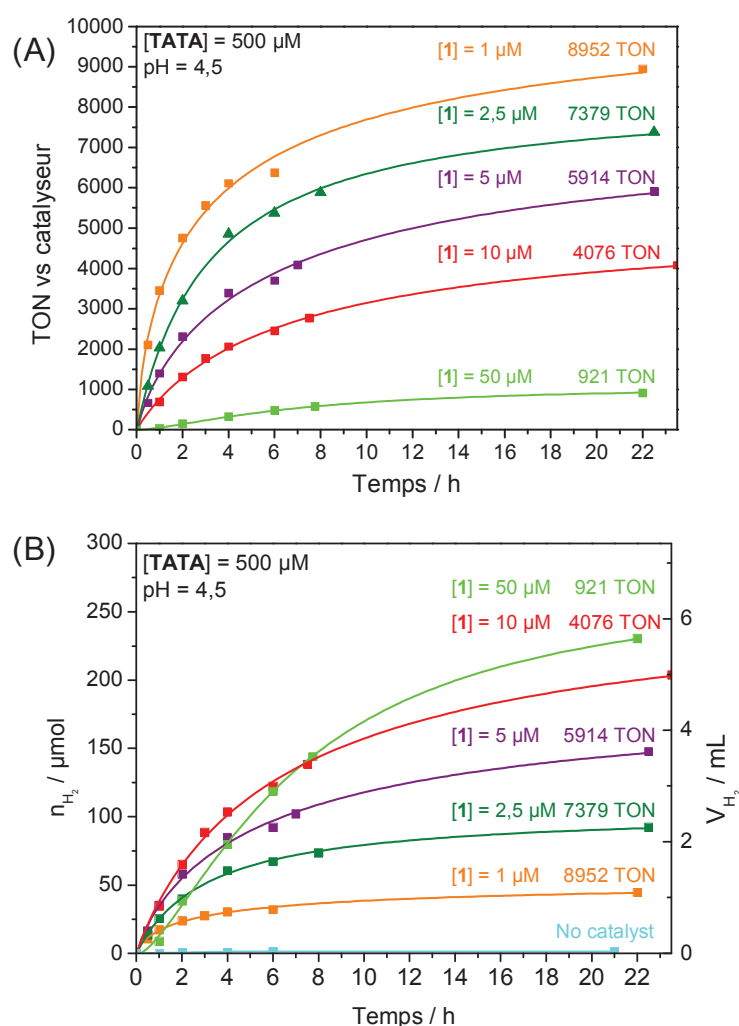
Afin d'exclure la formation de nanoparticules de cobalt actives pour la réduction des protons par décomposition de **1** au cours du cycle catalytique, nous avons également réalisé des expériences d'empoisonnement au mercure. Comme observé dans les précédents chapitres, l'ajout de mercure à une solution de tampon acétate 1,0 M à pH 4,5 contenant **TATA<sup>+</sup>** (500 μM), **1** (10 μM) et H<sub>2</sub>A/NaHA (0,1 M), n'induit pas de diminution notable de l'activité de production de H<sub>2</sub>

(Figure 7A). De plus, en fin de photocatalyse, le spectre UV-Visible après catalyse en présence de mercure ne montre pas de différences significatives avec le spectre de la solution sans mercure (Figure 7B). Nous pouvons donc exclure la formation de nanoparticules de cobalt actives pour la réduction des protons au cours de la catalyse.



**Figure 7 :** (A) Production photocatalytique d'H<sub>2</sub> (en termes de TON<sub>Cat</sub> et V<sub>H<sub>2</sub></sub>) en fonction du temps et (B) et spectre UV-Vis initial et final d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 sous irradiation visible ( $\lambda = 400-700$  nm) contenant le couple H<sub>2</sub>A (0,024 M)/NaHA (0,076 M), TATA<sup>+</sup> (500  $\mu$ M), **1** (10  $\mu$ M) en absence (rouge) et en présence de mercure (bleu).

Nous avons ensuite évalué l'activité photocatalytique en faisant varier le ratio PS/Cat du système. Lorsque la concentration de **1** diminue de 50 à 1  $\mu$ M tandis que la concentration de TATA<sup>+</sup> est maintenue à 500  $\mu$ M, les valeurs de TON<sub>Cat</sub> augmentent considérablement, allant de 920 à 50  $\mu$ M à quasiment 9000 à 1  $\mu$ M, ce qui correspond à des TOF<sub>Cat</sub> de 94 et 6500 h<sup>-1</sup>, respectivement (Figure 8 et Tableau 3).

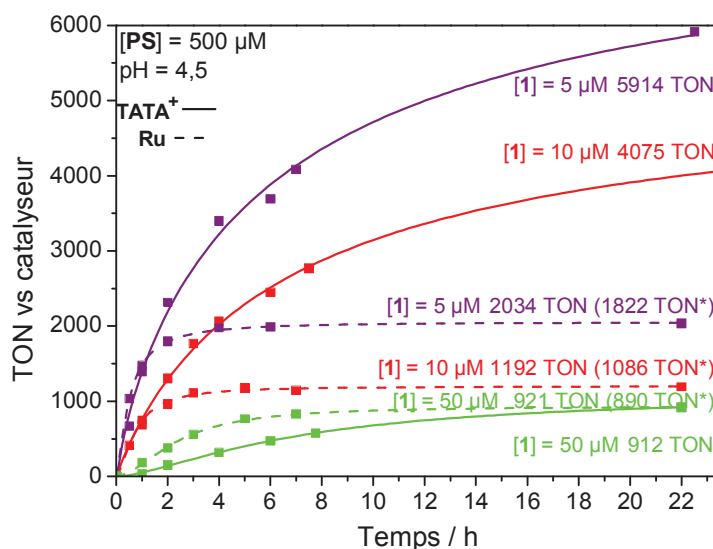


**Figure 8** : Production photocatalytique d'H<sub>2</sub> en fonction du temps d'une solution aqueuse désoxygénée (5 mL) de tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 sous irradiation visible ( $\lambda = 400-700$  nm) contenant le couple H<sub>2</sub>A (0,024 M)/NaHA (0,076 M), TATA<sup>+</sup> à 500 μM et le catalyseur **1** à différentes concentrations, en termes de (A) TON<sub>Cat</sub> et (B)  $n_{H_2}$  et  $V_{H_2}$ .

Ce comportement, généralement observé pour des systèmes photocatalytiques similaires utilisant d'autres familles de catalyseurs de cobalt dans l'eau (voir Chapitre I, Partie II.4), n'est pas surprenant car l'augmentation du ratio PS/Cat va promouvoir la réduction du catalyseur, *i. e.* permettre la réduction d'une plus grande quantité de catalyseur. Ce qui est surprenant en revanche, ce sont les valeurs de TON<sub>Cat</sub> extrêmement élevées, bien supérieures à celles obtenues précédemment avec le catalyseur **1** associé à **Ru** qui n'ont jamais dépassées 2000. En effet, dans nos études antérieures, les valeurs de \*TON<sub>Cat</sub> maximales atteintes étaient de 1100 à pH = 4,0 avec **1** à 50 μM et **Ru** à 500 μM (voir Chapitre III) et 1950 à pH = 4,5 avec **1** à 1 μM et **Ru** à 500 μM (voir Chapitre IV).<sup>35</sup> Cependant, dans ces études, bien qu'un dispositif expérimental identique ait été utilisé, la solution était tamponnée par une concentration de H<sub>2</sub>A/NaHA plus élevée de 1,1 M, ce qui peut affecter la stabilité du système. De plus, à notre connaissance, ces valeurs de TON<sub>Cat</sub> sont les plus élevées de la littérature pour un système homogène moléculaire en milieu aqueux

utilisant un catalyseur de cobalt à une concentration de 1  $\mu\text{M}$  sans ajout de TCEP (voir Chapitre I). Enfin, il s'agit de l'un des rares systèmes utilisant un composé organique comme photosensibilisateur capable d'opérer efficacement en milieu purement aqueux acide; les systèmes utilisant des bodipys et la plupart de ceux utilisant des colorants organiques commerciaux de la famille des xanthènes opèrent quant à eux en milieu hydro-organique. Le seul autre exemple fonctionnant dans un tel milieu est le système de Wasielewski qui utilise un pérylène et qui se limite à 400  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  à pH 4,0 comme nous l'avons mentionné dans l'introduction.

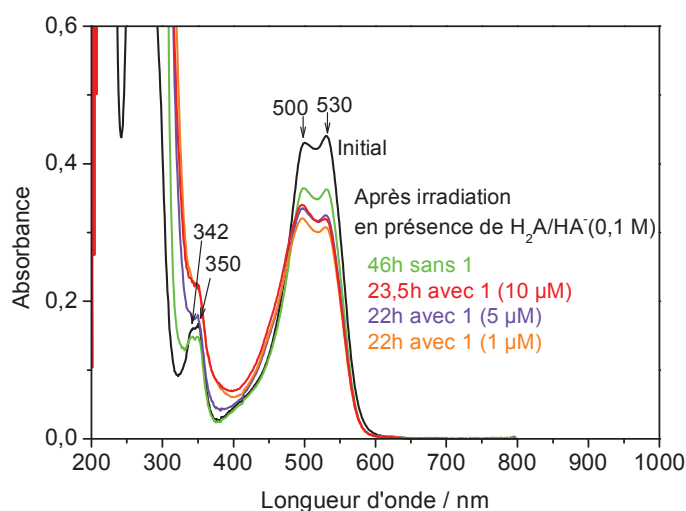
Afin de comparer les activités respectives des photosensibilisateurs  $\text{TATA}^+$  et  $\text{Ru}$ , nous avons réalisé des expériences de photocatalyse dans des conditions strictement identiques avec  $\text{Ru}$ , c'est-à-dire dans un tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 avec une concentration totale de  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  à 0,1 M. Une faible quantité d' $\text{H}_2$  a été détectée dans le cas d'une solution contenant  $\text{Ru}$  (500  $\mu\text{M}$ ) et  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$  (0,1 M) à pH = 4,5.<sup>34-36</sup> Il est intéressant de noter que la quantité de  $\text{H}_2$  produite par  $\text{TATA}^+$  dans les mêmes conditions s'est avérée bien moindre (environ divisée par quatre, voir **Tableau 3**), ce qui est cohérent avec le fait que l'état réduit de  $\text{Ru}$ , *i.e.* le radical anion  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^{\cdot-})]^+$  ( $\text{Ru}^{\text{I}}$ ), soit un bien meilleur réducteur que  $\text{TATA}^{\cdot}$  d'environ 160 mV (**Tableau 2**). Les valeurs de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $\text{TOF}_{\text{Cat}}$  ont donc été corrigées pour ce photosensibilisateur (notées  $^*\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $^*\text{TOF}_{\text{Cat}}$ ). La **Figure 9** présente la comparaison des activités des deux photosensibilisateurs à trois concentrations différentes de **1**, *i.e.* 50, 10 et 5  $\mu\text{M}$ . A de plus basses concentrations de **1**, *i.e.* 2,5 et 1  $\mu\text{M}$ , nous n'avons pu obtenir une reproductibilité satisfaisante avec  $\text{Ru}$ .



**Figure 9** : Comparaison des activités photocatalytiques d' $\text{H}_2$  (en termes de  $\text{TON}_{\text{Cat}}$  et  $^*\text{TON}_{\text{Cat}}$ ) en fonction du temps d'une solution aqueuse désaérée (5 mL) de tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 sous irradiation visible ( $\lambda = 400\text{-}700$  nm) contenant  $\text{H}_2\text{A}$  (0,024 M)/ $\text{NaHA}$  (0,076 M), **1** à différentes concentrations et  $\text{TATA}^+$  (plein) ou  $\text{Ru}$  (pointillés) à 500  $\mu\text{M}$ .

Pour la concentration de **1** la plus élevée (50  $\mu\text{M}$ ), l'activité en termes de  $^*\text{TON}_{\text{Cat}}$  est assez similaire avec les deux photosensibilisateurs après 22 heures (890 pour  $\text{Ru}$  et 912 pour  $\text{TATA}^+$ );

bien que le système photocatalytique avec **TATA**<sup>+</sup> continue à produire de l'hydrogène après 22 h. De plus, en accord avec la plus grande «driving force» pour la réduction du catalyseur par **Ru**<sup>I</sup> comparée à celle de **TATA**<sup>•</sup>, à cette concentration en catalyseur, le TOF<sub>Cat</sub> initial est un peu plus élevé avec **Ru** (**Figure 9**). En revanche une différence significative s'opère à plus basse concentration, l'activité catalytique avec le **TATA**<sup>+</sup> étant beaucoup plus efficace. En effet, à 10 et 5 μM de **1**, 4076 et 5914 TON<sub>Cat</sub> sont respectivement obtenus avec **TATA**<sup>+</sup> contre seulement 1086 et 1822 \*TON<sub>Cat</sub> avec **Ru**. Les valeurs de TON<sub>Cat</sub> très élevées obtenues avec le photosensibilisateur **TATA**<sup>+</sup> peuvent être directement corrélées à la stabilité supérieure du système photocatalytique sous irradiation prolongée. En effet si l'on observe l'allure des courbes de photocatalyse, on peut voir que la production de H<sub>2</sub> se prolonge plus de 22h avec **TATA**<sup>+</sup> quelle que soit la concentration en catalyseur, comparé à seulement 3-6h avec **Ru**, indiquant une dégradation plus rapide du système (**Figure 9**). Cette meilleure stabilité du système photocatalytique peut s'expliquer par le fait que le composé organique **TATA**<sup>+</sup> présente une meilleure stabilité que **Ru** en milieu aqueux acide. L'enregistrement de spectres d'absorption UV-Visible à la fin des expériences photocatalytiques permet de confirmer cette excellente stabilité de **TATA**<sup>+</sup>. En effet, en absence de catalyseur, le spectre UV-Vis d'une solution de **TATA**<sup>+</sup> (500 μM) dans un tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 contenant H<sub>2</sub>A/NaHA (0,1 M) ne montre qu'une faible diminution d'intensité de la bande d'absorption à 530 nm d'environ 18% après 46h d'irradiation (**Figure 10**).

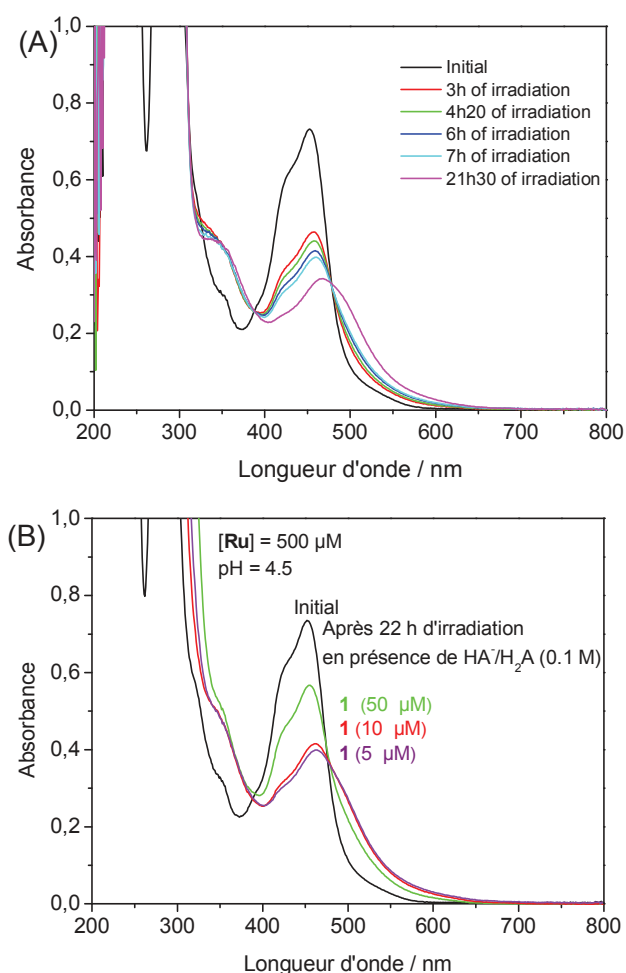


**Figure 10** : Spectres UV-Visible de solutions aqueuses de **TATA**<sup>+</sup> (500 μM) dans un tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 contenant H<sub>2</sub>A (0,024 M)/NaHA (0,076 M) avant (noir) et après irradiation visible ( $\lambda = 400-700$  nm) : 46 h en absence de **1** (vert), 23,5h en présence de **1** (10 μM) (rouge), 22h en présence de **1** (5 μM) (violet) et 22h en présence de **1** (1 μM) (orange).

Dans des conditions similaires, le **Ru** est beaucoup moins stable, l'intensité de la bande d'absorption à 450 nm ayant déjà diminué de 40 % après seulement 3 h d'irradiation (**Figure 11**). En effet, comme cela a déjà été observé dans des études antérieures, ce changement résulte d'une faible stabilité de l'état réduit de **Ru**<sup>I</sup>, généré par quenching réducteur, qui éjecte facilement un ligand bpy en milieu aqueux acide, pour être remplacé par une molécule d'ascorbate ou



d'acétate.<sup>37,38</sup> Ces nouvelles espèces de bis-bipyridine ruthénium présentent également une bande d'absorption dans le visible avec un maximum proche mais avec un coefficient d'absorption molaire environ divisé par deux.<sup>38,39</sup> Après 21h30 d'irradiation, le complexe de **Ru** semble donc complètement transformé (**Figure 11A**). Toutefois, cette dégradation peut être limitée en présence de catalyseur à une concentration relativement importante (50  $\mu\text{M}$ ), le catalyseur **1** agissant comme piègeur de l'état réduit **Ru<sup>I</sup>** (**Figure 11B**). Dans le cas du **TATA<sup>+</sup>**, au moins 75% de la concentration initiale du colorant est maintenue après 22-23,5 h d'irradiation en présence de **1**, quelle que soit sa concentration (**Figure 10**). La dégradation du **TATA<sup>+</sup>** ne semble donc pas être le facteur limitant la production de  $\text{H}_2$  dans cette échelle de temps. On peut donc supposer que la diminution progressive de la production d' $\text{H}_2$  au cours du temps pour le système photocatalytique avec ce colorant organique soit due à l'accumulation des espèces oxydées de l'ascorbate comme l'acide déshydroascorbique au cours du temps qui inhibe la catalyse qui peut-être également couplée à une dégradation partielle du catalyseur.



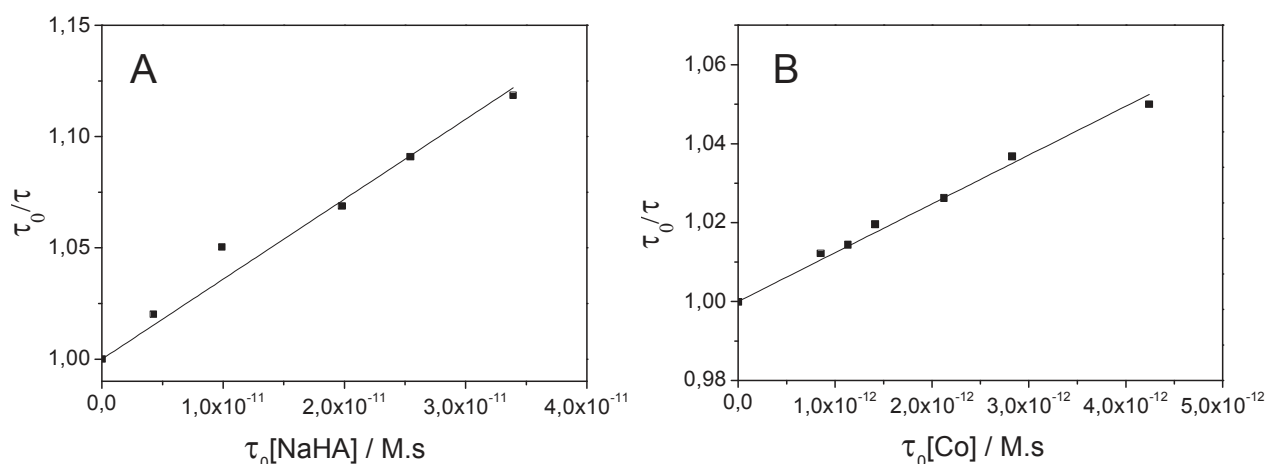
**Figure 11** : Evolution des spectres UV-Vis de solutions aqueuses de tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 et  $\text{H}_2\text{A}$  (0,024 M)/ $\text{NaHA}$  (0,076 M) sous irradiation visible ( $\lambda = 400\text{-}700$  nm) contenant **Ru** (500  $\mu\text{M}$ ) en l'absence de catalyseur (A) et en présence de **1** à différentes concentrations après 22 h d'irradiation (B).

## V Etude mécanistique du système $\text{TATA}^+ / [\text{Co}(\text{CR14})(\text{Cl})_2]^+ \text{(1)} / \text{NaHA} / \text{H}_2\text{A}$ par mesures photophysiques

Afin d'obtenir des informations sur le mécanisme catalytique nous allons examiner la cinétique de piégeage de la fluorescence de  $\text{TATA}^*$  par les autres composants du système photocatalytique, c'est à dire le catalyseur et le donneur d'électron sacrificiel NaHA.

### V.1. Détermination des cinétiques de quenching de l'état excité du $\text{TATA}^+$ par l'ascorbate de sodium et le catalyseur.

Comme dans les chapitres précédents, nous avons souhaité déterminer si l'état excité du  $\text{TATA}^+$  subissait un quenching réducteur ou oxydant dans le cas de ce nouveau système. Rappelons que lors de la dissolution du catalyseur de Co(III), **1**, en solution aqueuse contenant  $\text{H}_2\text{A}/\text{NaHA}$ , le complexe  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{OH}_2)_2]^+$  est immédiatement formé *via* une réduction du catalyseur par NaHA et une substitution des ligands  $\text{Cl}^-$  par des molécules d'eau.<sup>34</sup> Nous avons donc étudié l'évolution du temps de vie de la luminescence du  $\text{TATA}^*$  à 576 nm en présence du donneur d'électrons sacrificiel NaHA ou du catalyseur  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , généré par électrolyse, en milieu aqueux tamponné à  $\text{pH} = 4,0$ . Gopidas a déjà montré que les trianguléniums azotés, a fortiori le  $\text{TATA}^+$ , montraient une nette tendance à donner leur électron à l'état excité, c'est-à-dire à subir un piégeage oxydant.<sup>26</sup>



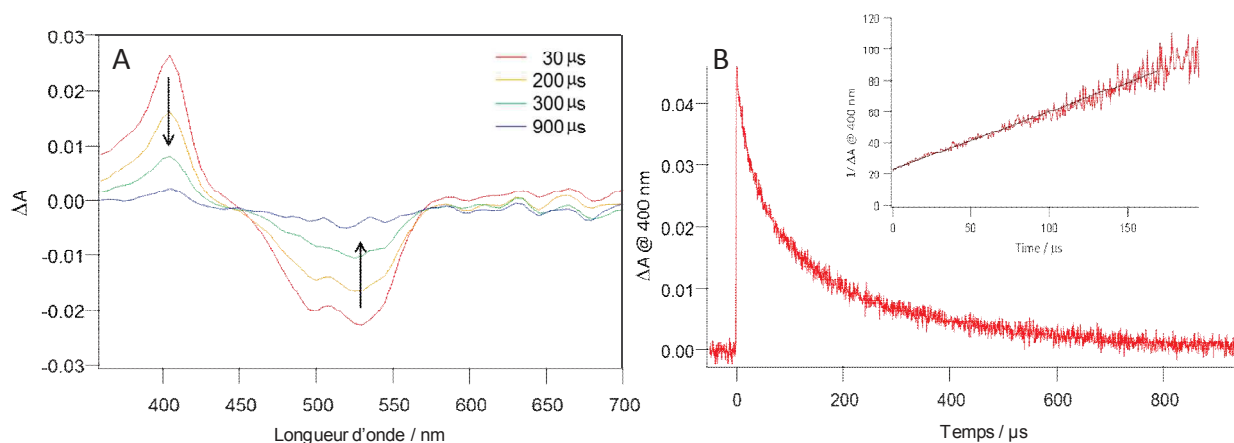
**Figure 12 :** Tracés de Stern-Volmer réalisés en tampon acétate 0,1 M à  $\text{pH} = 4,0$  du piégeage du  $\text{TATA}^*$  (A) par NaHA à différentes concentrations (0; 0,3; 0,71; 1,41; 1,81 mM) et (B) par **1** à différentes concentrations (0; 0,06; 0,08; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3 mM). La concentration de  $\text{TATA}^+$  est 0,01 mM et le temps de vie de  $\text{TATA}^*$  ( $\tau_0$ ) a été mesuré à 14 ns dans le tampon acétate à  $\text{pH} = 4,0$ .

Dans le cas d'un piégeage réducteur du  $\text{TATA}^*$  par NaHA, les tracés de Stern-Volmer nous ont permis d'obtenir une constante de quenching de  $k_q = 3,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit une valeur de deux ordres de grandeur plus élevée que celles obtenues entre NaHA et  $\text{Ru}^*$  ( $2 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>40</sup> (Figure 12A). Cette différence peut s'expliquer par la plus grande enthalpie de transfert électronique entre  $\text{TATA}^*$  et NaHA qu'entre  $\text{Ru}^*$  et NaHA. Dans le cas d'un piégeage oxydant par le catalyseur  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , une constante de  $1,24 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  est obtenue (Figure 12B).

Cette valeur, proche de la limite de la cinétique de diffusion des espèces en solution (*i.e.*  $10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est encore une fois plus élevée que celle mesurée pour le piégeage de  $\text{Ru}^*$  par  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Similairement au cas du  $\text{Ru}$ , le piégeage oxydant s'avère dominant d'un point de vue cinétique, bien qu'avec un écart énergétique entre les deux piégeages moindre dans le cas présent (voir chapitre III, paragraphe VI). Cependant, la différence de concentration entre NaHA (0,076 M) et **1** (1–50  $\mu\text{M}$ ) en conditions catalytiques est susceptible de promouvoir un piégeage réducteur, à l'instar des systèmes précédents. En effet, le quenching réducteur par HA $^-$  (0,1 M) domine avec une cinétique de pseudo premier ordre de  $2,74 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  par rapport à  $1,23 - 61,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  pour le piégeage oxydant par **1** (1–50  $\mu\text{M}$ ).

## V.2. Etude du mécanisme du système $\text{TATA}^+/\mathbf{1}/\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$ par spectroscopie d'absorption transitoire

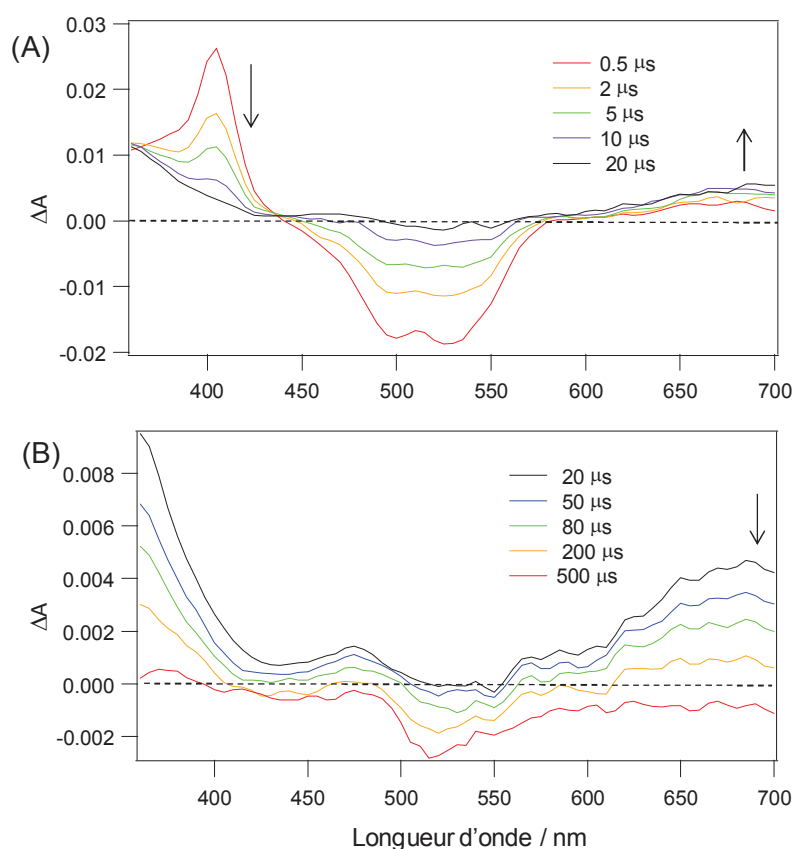
Afin de répondre sans ambiguïté à cette interrogation, nous avons encore une fois fait appel à des mesures de spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle nanoseconde. Après irradiation à 532 nm, les spectres d'absorption transitoire de solutions désoxygénées contenant  $\text{TATA}^+$  (100  $\mu\text{M}$ ) et NaHA/ $\text{H}_2\text{A}$  (0,1 M) à pH 4,5, en présence et en absence de **1**, montrent tous deux la bande d'absorption caractéristique du  $\text{TATA}^\bullet$  à environ 400 nm, confirmant l'occurrence du piégeage réducteur (Figures 13A et 14A). En absence de **1** (Figure 13A), la disparition du  $\text{TATA}^\bullet$  à 400 nm, due à la recombinaison de charge avec les formes oxydées de l'ascorbate, peut être modélisée selon une cinétique du second ordre avec une constante de temps de  $3,26 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figure 13 :** (A) Spectres d'absorption transitoire et (B) déclin de l'absorption à 400 nm (encart : analyse second ordre du déclin) après excitation par laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 contenant  $\text{H}_2\text{A}$  (0,026 M)/NaHA (0,074 M),  $\text{TATA}^+$  (100  $\mu\text{M}$ ) (Trajet optique = 1 cm) dans la gamme de temps 30–900  $\mu\text{s}$ .

Contrairement au cas de  $\text{Ru}$  présenté dans les chapitres précédents, aucune signature pouvant être attribuée à l'état excité du  $\text{TATA}^+$  (*i.e.*  $\text{TATA}^*$ ) n'a pu être observée dans l'échelle de temps de la mesure (*i.e.* 500 ns). La première signature obtenue 500 ns après excitation est celle du  $\text{TATA}^\bullet$ , de ce fait, nous ne pouvons obtenir la constante bimoléculaire du transfert électronique

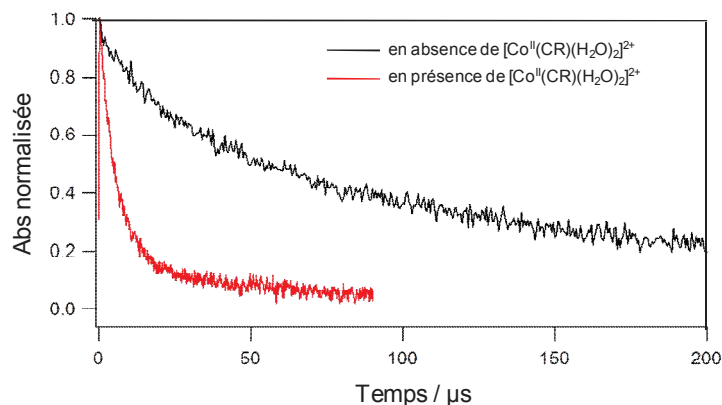
entre  $\text{TATA}^*$  et NaHA et pouvons seulement estimer que le  $\text{TATA}^\bullet$  est formé très rapidement durant les 500 ns suivant l'excitation. En effet, cela semble plausible au vu de la courte durée de vie de l'état excité du  $\text{TATA}^+$  comparé à celle du  $\text{Ru}$  (14 ns contre 581 ns) associée à la valeur du piégeage de leurs états excités respectifs par l'ascorbate ( $3,6 \times 10^9$  vs  $2 \times 10^7$ ). En présence de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , le retour du  $\text{TATA}^+$  est bien plus rapide en raison du transfert d'électron du  $\text{TATA}^\bullet$  vers  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , conduisant à la formation de la forme Co(I) de ce dernier (**Figure 14A**). En effet, nous pouvons constater simultanément à la disparition de la bande à 400 nm l'apparition d'une bande à environ 680 nm typique de la forme réduite du catalyseur **1** (**Figure 14B**).



**Figure 14** : Spectres d'absorption transitoire après excitation par laser ( $\lambda = 532$  nm) d'une solution aqueuse dégazée de tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 contenant  $\text{H}_2\text{A}$  (0,026 M)/NaHA (0,074 M),  $\text{TATA}^+$  (100  $\mu\text{M}$ ) et **1** (200  $\mu\text{M}$ ) (trajet optique = 1 cm) dans les gammes de temps 0,5–20  $\mu\text{s}$  (A) et 20–500  $\mu\text{s}$  (B).

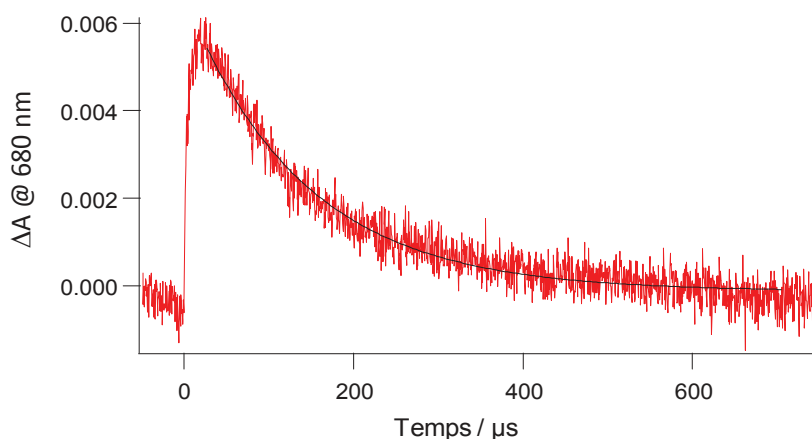
Le déclin de la bande à 400 nm en présence de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  peut être modélisé par une fonction mono-exponentielle menant à une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante de temps de 6,8  $\mu\text{s}$ . En prenant en compte la concentration de catalyseur (200  $\mu\text{M}$ ), une constante bimoléculaire de transfert électronique entre  $\text{TATA}^\bullet$  et  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  de  $7,35 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  a été obtenue (**Figure 15**). Ce transfert électronique est environ deux fois moins rapide que celui obtenu précédemment entre  $\text{Ru}^{\text{I}}$  et le catalyseur  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (2,93  $\mu\text{s}$  et  $1,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (voir Chapitre III). Cela peut s'expliquer par le potentiel de réduction du  $\text{TATA}^+$ , moins négatif que celui de  $\text{Ru}$ , ce qui rend le transfert électronique du  $\text{TATA}^\bullet$  vers le catalyseur moins

exergonique (de 0,16 eV). Par ailleurs, cette valeur est également trois fois moins élevée que la constante du transfert d'électron retour entre le **TATA•** et les formes oxydées de l'ascorbate ( $3,26 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , *vide supra*). Ces données pourraient expliquer le temps d'induction observé lors de la photocatalyse en présence d'une haute concentration d'ascorbate de sodium (Partie II.1.a).



**Figure 15** : Déclins de l'absorption à 400 nm après excitation laser à 532 nm d'une solution aqueuse désoxygénée de tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 contenant **TATA<sup>+</sup>** (100 μM), **H<sub>2</sub>A** (0,026M)/**NaHA** (0,074 M) en absence (noir) ou en présence de **[Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>** (200 μM) (rouge).

Finalement, la bande à 680 nm, caractéristique de la forme réduite du catalyseur **1** montre un déclin mono exponentiel avec une constante de temps de 141 μs (**Figure 16**), alors qu'au chapitre III, elle montrait un déclin bi-exponentiel avec deux constantes de temps de 360 μs et 3,9 ms. Il faut cependant préciser que ces expériences ont été réalisées dans des conditions différentes de celles des chapitres II, III et IV, notamment à une concentration de **NaHA/H<sub>2</sub>A** plus faible de 0,1 M. De ce fait, les comparaisons faites avec les constantes des chapitres précédents peuvent être faussées par ce paramètre. Pour une comparaison stricte avec le système utilisant **Ru**, des conditions identiques devraient être utilisées pour les études photophysiques.



**Figure 16** : Déclins de l'absorption à 680 nm après excitation laser à 532 nm d'une solution aqueuse désoxygénée de tampon acétate 1,0 M à pH = 4,5 contenant **TATA<sup>+</sup>** (100 μM), **H<sub>2</sub>A** (0,026M)/**NaHA** (0,074 M) et **[Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>** (200 μM) (rouge).

## VI Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit un nouveau photosensibilisateur organique appartenant à la famille des trianguléniums, le tris(ethoxyéthanol)triazatriangulénium [TATA(EE)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**TATA**<sup>+</sup>). Ce colorant montre une excellente solubilité et stabilité en milieu aqueux acide, contrairement à beaucoup d'autres colorants, tels que les xanthènes, pérylènes ou bodipys. L'étude de ses propriétés spectroélectrochimiques a révélé un potentiel de réduction de - 1,18 V vs ECS qui se situe parmi les plus négatifs de la littérature pour un colorant organique. Ce potentiel est suffisamment négatif pour réduire le catalyseur de réduction des protons [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (**1**). De plus, cette étude a mis en évidence une grande stabilité en milieu organique de la forme réduite, le radical organique **TATA**<sup>•</sup> qui a pu être caractérisé par spectroscopie UV-Vis pour la première fois. Cette excellente stabilité est sans doute due à la structure aromatique plane du colorant, favorisant la délocalisation du radical.

Par ailleurs, ce colorant organique a la particularité de présenter un état excité possédant une durée de vie de 14 ns dans l'eau, ce qui est relativement élevé pour un état singulet de colorant organique (< 5 ns) et suffisant pour autoriser des transferts d'électrons bi-moléculaires.

L'ensemble de ces propriétés font que ce colorant montre également d'excellentes performances en termes d'efficacité et de stabilité en milieu aqueux pour la production photocatalytique de H<sub>2</sub> lorsqu'il est associé au catalyseur de cobalt **1** et au couple H<sub>2</sub>A/NaHA comme donneur d'électron sacrificiel. Ses performances sont également bien supérieures à celles du photosensibilisateur de référence [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> dans les mêmes conditions expérimentales, avec des TON<sub>Cat</sub> pour de faibles concentrations en catalyseur. Cette efficacité a pu clairement être attribuée à la grande stabilité du **TATA**<sup>+</sup> en conditions photocatalytiques, notamment celle de sa forme réduite **TATA**<sup>•</sup>, comme montré par spectroscopie d'absorption UV-Vis.

L'étude photophysique a également mis en évidence la grande efficacité du transfert électronique entre l'ascorbate de sodium et l'état excité du colorant organique, *i.e.* piégeage réducteur, formant le **TATA**<sup>•</sup>. Ce dernier transfère ensuite son électron au catalyseur **1**, formant l'espèce réduite «Co(I)» mise en évidence par spectroscopie d'absorption transitoire, qui peut ensuite entrer dans le cycle catalytique décrit au chapitre III. Les TON<sub>Cat</sub> obtenus avec ce système, jusqu'à près de 9000 à une concentration en catalyseur de 1 μM, excèdent largement ceux reportés par Wasielewski avec le système pérylène mono-imide/Ni phosphine/NaHA, le seul autre système sans métal noble capable d'opérer en milieu aqueux acide.

Les résultats décrits dans ce chapitre prouvent que l'utilisation de colorants organiques est une alternative viable aux photosensibilisateurs de métaux nobles permettant d'obtenir des systèmes homogènes moléculaires opérant efficacement en milieu aqueux, tout en étant constitué uniquement d'éléments abondants.



## Bibliographie

- (1) Han, Z.; Eisenberg, R. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47 (8), 2537–2544.
- (2) Losse, S.; Vos, J. G.; Rau, S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (21–22), 2492–2504.
- (3) Wang, M.; Chen, L.; Li, X.; Sun, L. *Dalt. Trans.* **2011**, 40 (48), 12793.
- (4) Wang, M.; Chen, L.; Sun, L. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (5), 6763–6778.
- (5) Eckenhoff, W. T.; McNamara, W. R.; Du, P.; Eisenberg, R. *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* **2013**, 1827 (8–9), 958–973.
- (6) Queyriaux, N.; Jane, R. T.; Massin, J.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 304–305 (Ii), 3–19.
- (7) Koshiha, K.; Yamauchi, K.; Sakai, K. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, 56 (15), 4247–4251.
- (8) Yuan, Y.-J.; Yu, Z.-T.; Chen, D.-Q.; Zou, Z.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46 (3).
- (9) Stoll, T.; Castillo, C. E.; Kayanuma, M.; Sandroni, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Fortage, J.; Collomb, M. N. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 304–305, 20–37.
- (10) Khnayzer, R. S.; Mccusker, C. E.; Olaiya, B. S.; Castellano, F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (38), 14068–14070.
- (11) Weingarten, A. S.; Kazantsev, R. V.; Palmer, L. C.; McClendon, M.; Koltonow, A. R.; Samuel, A. P. S.; Kiebal, D. J.; Wasielewski, M. R.; Stupp, S. I. *Nat. Chem.* **2014**, 6 (11), 964–970.
- (12) Martin, J. C.; Smith, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86 (11), 2252–2256.
- (13) Laursen, B. W.; Krebs, F. C.; Nielsen, M. F.; Bechgaard, K.; Christensen, J. B.; Harrit, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (47), 12255–12263.
- (14) Laursen, B. W.; Krebs, F. C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, 39 (19), 3432–3434.
- (15) Krebs, F. C. *Chem. - A Eur. J.* **2001**, 7 (8), 1773–1783.
- (16) Bosson, J.; Gouin, J.; Lacour, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (8), 2824–2840.
- (17) Nicolas, C.; Lacour, J. *Org. Lett.* **2006**, 8 (19), 4343–4346.
- (18) Nicolas, C.; Herse, C.; Lacour, J. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46 (27), 4605–4608.
- (19) Reynisson, J.; Schuster, G. B.; Howerton, S. B.; Dean Williams, L.; Barnett, R. N.; Cleveland, C. L.; Landman, U.; Harrit, N.; Chaires, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (8), 2072–2083.
- (20) Sørensen, T. J.; Laursen, B. W. *J. Org. Chem.* **2010**, 75 (18), 6182–6190.
- (21) Bogh, S. A.; Simmermacher, M.; Westberg, M.; Bregnhøj, M.; Rosenberg, M.; De Vico, L.; Veiga, M.; Laursen, B. W.; Ogilby, P. R.; Sauer, S. P. A.; Sørensen, T. J. *ACS Omega* **2017**, 2 (1), 193–203.
- (22) Maliwal, B. P.; Fudala, R.; Raut, S.; Kokate, R.; Sørensen, T. J.; Laursen, B. W.; Gryczynski, Z.; Gryczynski, I. *PLoS One* **2013**, 8 (5).
- (23) Sørensen, T. J.; Thyraug, E.; Szabelski, M.; Luchowski, R.; Gryczynski, I.; Gryczynski, Z.; Laursen, B. W. *Methods Appl. Fluoresc.* **2013**, 1 (2), 25001.
- (24) Bora, I.; Bogh, S. A.; Rosenberg, M.; Santella, M.; Sørensen, T. J.; Laursen, B. W. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14 (3), 1091–1101.
- (25) Dileesh, S.; Gopidas, K. R. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, 162 (1), 115–120.
- (26) Dileesh, S.; Gopidas, K. R. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 330 (November), 397–402.
- (27) Adam, C.; Wallabregue, A.; Li, H.; Gouin, J.; Vanel, R.; Grass, S.; Bosson, J.; Bouffier, L.; Lacour, J.; Sojic, N. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, 21 (52), 19243–19249.
- (28) Sørensen, T. J.; Hildebrandt, C. B.; Glyvradal, M.; Laursen, B. W. *Dye. Pigment.* **2013**, 98 (2), 297–303.
- (29) Sørensen, T. J.; Nielsen, M. F.; Laursen, B. W. *Chempluschem* **2014**, 79 (7), 1030–1035.
- (30) Bosson, J.; Labrador, G. M.; Pascal, S.; Miannay, F. A.; Yushchenko, O.; Li, H.; Bouffier, L.; Sojic, N.; Tovar, R. C.; Muller, G.; Jacquemin, D.; Laurent, A. D.; Le Guennic, B.; Vauthey, E.; Lacour, J. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22 (51), 18394–18403.
- (31) Li, H.; Voci, S.; Wallabregue, A.; Adam, C.; Labrador, G. M.; Duwald, R.; Hernández Delgado, I.; Pascal, S.; Bosson, J.; Lacour, J.; Bouffier, L.; Sojic, N. *ChemElectroChem* **2017**, 4



- (7), 1750–1756.
- (32) Conreaux, D.; Mehanna, N.; Herse, C.; Lacour, J. *J. Org. Chem.* **2011**, 76 (8), 2716–2722.
- (33) Guin, J.; Besnard, C.; Pattison, P.; Lacour, J. *Chem. Sci.* **2011**, 2 (3), 425–428.
- (34) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (40), 17544–17552.
- (35) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Hargrove, A. A.; Pécaut, J.; Sliwa, M.; Fortage, J.; Collomb, M. N. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2015**, 152, 82–94.
- (36) Stoll, T.; Gennari, M.; Serrano, I.; Fortage, J.; Chauvin, J.; Odobel, F.; Rebarz, M.; Poizat, O.; Sliwa, M.; Deronzier, A.; Collomb, M. N. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19 (2), 782–792.
- (37) Singh, W. M.; Baine, T.; Kudo, S.; Tian, S.; Ma, X. A. N.; Zhou, H.; Deyonker, N. J.; Pham, T. C.; Bollinger, J. C.; Baker, D. L.; Yan, B.; Webster, C. E.; Zhao, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (24), 5941–5944.
- (38) Khnayzer, R. S.; Thoi, V. S.; Nippe, M.; King, A. E.; Jurss, J. W.; El Roz, K. A.; Long, J. R.; Chang, C. J.; Castellano, F. N. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (4), 1477–1488.
- (39) Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Le Bozec, H.; Navarro, M. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 410 (1), 21–29.
- (40) Creutz, C.; Sutin, N.; Brunschwig, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (5), 1297–1298.



# Conclusion générale

---

Ces travaux de thèse ont été consacrés à l'étude de systèmes photocatalytiques pour la production de H<sub>2</sub> en milieu homogène aqueux utilisant un catalyseur moléculaire à base de cobalt. Trois familles de catalyseurs ont été étudiées qui se différencient par la nature de leur ligand ancillaire azoté. La série des complexes [Co<sup>III</sup>(N4Py)(X)]<sup>n+</sup>, qui comportent le ligand pentadentate N<sub>5</sub> tétrapyridinique (N4Py) et différents ligands apicaux (X = MeCN, H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>), ainsi que les complexes [Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**1**) et [Co<sup>II</sup>(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**2**) présentant respectivement des ligands tétra- et pentaazamacrocyclique (CR14 et CR15) qui incluent un motif rédox actif pyridine-bisimine, et leurs analogues de zinc et nickel, manganèse et fer. Les complexes [Co(N4Py)(X)]<sup>n+</sup> appartiennent à la famille de catalyseurs de cobalt polypyridiniques qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études pour la production photocatalytique de H<sub>2</sub> en milieux aqueux. En revanche, les propriétés catalytiques des complexes à ligands macrocycliques ont été très peu explorées dans la littérature pour cette application.

Les performances en tant que catalyseur de réduction des protons de ces trois familles de complexes ont été évaluées en milieu aqueux dans des systèmes photocatalytiques en association avec le photosensibilisateur [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et en présence de tampon ascorbate/acide ascorbique (HA<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>A) en large excès (1,1 M), l'ascorbate jouant le rôle de donneur d'électron sacrificiel (DS). Parmi les différents systèmes photocatalytiques considérés, seuls les complexes à base de cobalt ont montré une activité catalytique vis-à-vis de la production d'H<sub>2</sub>. En conditions photocatalytiques, les complexes de cobalt(III) subissent une réduction à un électron par l'ascorbate conduisant à la formation des espèces [Co<sup>II</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (n = 1 ou 2) pour **1** et [Co<sup>II</sup>(N4Py)(HA)]<sup>+</sup> pour la série [Co<sup>III</sup>(N4Py)(X)]<sup>n+</sup>. Cette réduction s'accompagne de la substitution du ou des ligands en position apicale par des molécules de solvant ou d'ascorbate. Ces observations sont en accord avec le fait que tous les complexes [Co<sup>III</sup>(N4Py)(X)]<sup>n+</sup> de la série présentent une activité catalytique similaire pour la production de H<sub>2</sub>. Ces conclusions sont antagonistes avec les résultats publiés pour des complexes similaires en parallèle de nos études par le groupe de Wang et coll. affirmant que l'activité photocatalytique était fortement dépendante de la nature du ligand apical monodentate.

Quoi qu'il en soit, les activités catalytiques des complexes [Co<sup>III</sup>(N4Py)(X)]<sup>n+</sup> sont relativement modestes en solution aqueuse, en comparaison avec certains autres catalyseurs de cobalt polypyridiniques publiés dans la littérature, avec un nombre de cycle catalytique maximal par molécule de catalyseur (TON<sub>Cat</sub>) qui se limite à 230 à pH 4,0. Les complexes de cobalt à ligands macrocycliques se sont avérés nettement plus efficaces, avec un nombre de cycles catalytiques par molécule de catalyseur optimal à pH 4,5 allant jusqu'à environ 1660 pour **2** et 1955 pour **1**. Ces différences d'activité peuvent être corrélées au fait que les catalyseurs de cobalt à ligands macrocycliques sont beaucoup plus robustes en condition photocatalytique que les complexes polypyridiniques. En effet, la production d'H<sub>2</sub> n'excède jamais une heure quelle que soit la concentration en catalyseur pour les complexes à ligand N4Py tandis que les catalyseurs à ligands macrocycles CR14 et CR15 peuvent maintenir une activité pendant plus de vingt heures.

Des études électrochimiques couplées à diverses techniques spectroscopiques sur ces différentes familles de complexes en milieu organique et/ou aqueux, complétées par des calculs de chimie théorique pour les complexes à ligands macrocycliques, ont permis de rationaliser les différences observées en termes d'activité et de stabilité de ces catalyseurs. En effet, ces études ont contribué à sonder la nature de ces catalyseurs sous leurs différents états d'oxydation, notamment à l'état réduit «Co(I)», en déterminant leur sphère de coordination (nature des ligands axiaux) et leur configuration électronique (réduction centrée sur le métal ou sur le ligand) mais aussi leur stabilité. L'état «Co(I)» étant le précurseur de l'espèce hydruure, intermédiaire clé du cycle catalytique pour le dégagement d'H<sub>2</sub>, la stabilité et la réactivité vis-à-vis des protons de ce bas degré d'oxydation peuvent être directement reliées à la longévité et à l'efficacité globale du système photocatalytique. Ainsi les catalyseurs macrocycliques **1** et **2**, dont l'espèce «Co(I)» a pu être générée quantitativement par électrolyse exhaustive et qui présente une très grande stabilité en milieu organique, se sont avérés plus efficaces en photocatalyse (*vide supra*) que la série de catalyseurs à ligands polyridiniques [Co(N4Py)(X)]<sup>n+</sup> dont l'état réduit «Co(I)» se dégrade au cours de l'électrolyse en milieu organique. En fait, les complexes à ligands macrocycliques possèdent un ligand pyridine-bisimine facilement réductible (système réversible en électrochimie), pouvant favoriser la délocalisation électronique entre le métal et le ligand, et de ce fait stabiliser l'état de basse valence Co(I). Des calculs théorique par DFT sur ce bas degré d'oxydation ont permis de conclure pour les deux catalyseurs à ligands macrocycles à un faible écart énergétique entre les deux isomères de valence «Co<sup>I</sup>-CR14/CR15» et «Co<sup>II</sup>-CR14<sup>-</sup>/CR15<sup>•</sup>» qui peuvent potentiellement exister en équilibre en solution. Par ailleurs, lors de la réduction du catalyseur **2** en Co(I), l'une des amines secondaires du ligand pentadentate CR15 se décoordine du métal, et peut alors jouer potentiellement le rôle de relais de proton au cours de la catalyse. Cependant la comparaison des performances catalytiques des deux complexes ne nous ont pas permis de conclure quant à la réelle implication de ce relais de protons, l'activité de **1** demeurant un peu supérieure à celle de **2**. Il ressort de l'ensemble de ces études que les catalyseurs de cobalt à ligands tétra- et pentaazamacrocycliques contenant le fragment pyridine-bisimine, constituent une classe de catalyseurs très prometteurs pour la production photo-induite d'H<sub>2</sub> en milieu aqueux qui ouvrent la voie aux développement de nouveaux catalyseurs sans métaux rares et chers qui soient efficaces.

Cependant, les photosensibilisateurs utilisés dans ces systèmes photocatalytiques moléculaires en solution homogène sont toujours majoritairement basés sur les complexes de métaux de transition comme le ruthénium ou l'iridium. Afin de s'orienter vers des systèmes sans métaux nobles, les travaux de la dernière partie de ce manuscrit ont concerné l'utilisation d'un colorant organique de la famille des triazatrianguléniums comme substitut au ruthénium. Ces colorants n'avaient jamais été utilisés dans des réactions de transfert d'électrons photo-induits pour promouvoir des réactions catalytiques. Si les colorants organiques apparaissent comme une alternative très attractive, les quelques familles déjà employées avec des catalyseurs moléculaires pour la production d'H<sub>2</sub>, généralement commerciaux, montrent une faible stabilité de leur états réduits générés au cours de la photocatalyse même en solvant mixte organique/aqueux.

Un nouveau dérivé soluble dans l'eau, le cation tris-(éthoxyéthanol)-triazatriangulénium (noté TATA<sup>+</sup>), a été synthétisé par le groupe de Philippe Lainé de l'Université de Paris Diderot. Ce colorant possède toutes les propriétés requises pour être utilisé en tant que photosensibilisateur pour la production d'H<sub>2</sub>, à savoir une forte absorption dans le visible, un état excité singulet de durée de vie suffisamment long pour promouvoir des transferts d'électrons intermoléculaires, et un potentiel de réduction assez négatif pour réduire efficacement un catalyseur de réduction des protons. Associé au catalyseur de cobalt le plus actif, **1**, dans un tampon acétate 1 M et en présence de HA-/H<sub>2</sub>A (0,1 M), ce colorant organique s'est avéré extrêmement efficace pour la production photocatalytique de H<sub>2</sub> en milieu aqueux à pH acide (entre 3,0 et 6,0) avec un nombre de cycles par catalyseur pouvant atteindre 9000. De plus, nous avons montré que les performances de ce système excèdent largement celles obtenues avec [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> dans des conditions expérimentales similaires. Ces excellentes performances ont été clairement attribuées à la plus grande stabilité de ce colorant sous sa forme réduite comparée à celle du [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> au cours de la photocatalyse. En effet la structure plane et conjuguée de TATA<sup>+</sup> couplée à la présence des trois atomes d'azote donneurs d'électrons, favorise la délocalisation du radical de TATA<sup>•</sup>.

Ces études démontrent que les colorants organiques peuvent être utilisés en milieu aqueux, même en milieu acide, et peuvent présenter une grande stabilité dans un tel milieu. En résumé cette étude fournit une «preuve de concept» que les colorants organiques sont une alternative pertinente aux photosensibilisateurs à base de métaux nobles. Ces résultats ouvrent la voie à de nouveaux systèmes photocatalytiques sans métaux nobles pour la réduction des protons en H<sub>2</sub> ou la réduction du CO<sub>2</sub>.

En perspective à ce travail, il serait intéressant de développer davantage la famille des colorants triaazanguléniums qui, à la lumière des résultats de cette thèse, est très prometteuse pour des applications en photocatalyse. Cette famille de colorant montre en effet une grande flexibilité de synthèse, permettant une fonctionnalisation aisée et conduisant à une grande versatilité des propriétés électroniques et photophysiques. Par exemple l'ajout de substituants donneurs pourrait augmenter le coefficient d'absorption molaire du colorant, et le remplacement des amines aliphatiques par des anilines pourrait favoriser la délocalisation électronique, stabilisant davantage l'édifice à l'état réduit.

La famille des pérylènes semble également très intéressante mais étonnamment sous utilisée dans ce domaine d'application, malgré leur usage fréquent dans le domaine des cellules solaires, où ils montrent une excellente efficacité. Ces colorants présentent en effet de bonnes propriétés d'absorption et d'émission dans le visible, ainsi qu'une excellente stabilité de leurs différents états d'oxydation. Leur faiblesses sont similaires à celles des autres colorants organiques; à savoir un potentiel de réduction peu négatif (-1,0 V *vs*ECS), leur état excité de faible durée de vie et leur manque de solubilité dans l'eau. Cependant la grande versatilité chimique de la plateforme organique du pérylène devrait faciliter sa fonctionnalisation et donc remédier à ces

défauts, tout en conservant leur grande stabilité, ce qui rend cette famille d'un intérêt particulier pour notre domaine d'application.

Afin de se diriger vers des dispositifs applicables au niveau industriel, le passage à des systèmes hétérogènes, c'est à dire une photocathode, est également une étape nécessaire. Les exemples de photocathodes composées uniquement d'éléments abondants sont encore rares, car leur élaboration nécessite entre autre un investissement supplémentaire en synthèse pour la fonctionnalisation des composés moléculaires avec des groupes d'ancrage adéquats. Par exemple, la fonction choisie doit être suffisamment robuste pour résister aux conditions catalytiques souvent acides. Quoi qu'il en soit, malgré les nombreux verrous qu'il reste à lever dans ce domaine, les récents progrès obtenus sont encourageants, et permettent d'espérer une évolution rapide.

---

## Experimental section

---



## I. Material and generals

### I.1 Reagents

Acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN, Fisher, HPLC grade), acetonitrile-d<sub>3</sub> CD<sub>3</sub>CN, Euriso-top, 99.8%D), ethanol (EtOH, Fisher, HPLC grade), methanol (MeOH, Fischer, HPLC grade), tetra-*n*-butyl-ammonium perchlorate ([Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub>, Fluka), tetra-*n*-butyl-ammonium tetrafluoroborate ([Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub>, 99%, Fluka), ammonium hexafluorophosphate ([NH<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>, 98% Aldrich), sodium hexafluorophosphate (NaPF<sub>6</sub>, 99%, Alfa Aesar), sodium trifluoromethanesulfonate (NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 98%, Aldrich), triethylenetetraamine (+97%, Aldrich), bis(3-aminopropyl)amine (+99%, Aldrich), 2,6-diacetylpyridine (98%, Aldrich), cobalt(II) chloride hexahydrate CoCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (98%, Aldrich), iron(II) chloride tetrahydrate (FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O, 98%, Aldrich), manganese(II) acetate tetrahydrate (Mn(OAc)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O, 98%, Aldrich), zinc(II) chloride (ZnCl<sub>2</sub>, 99%, Aldrich), nickel(II) chloride hexahydrate NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (98%, Aldrich), ruthenium(II) trisbipyridine dichloride hexahydrate [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (**Ru**) (99%, Aldrich), L-ascorbic acid (H<sub>2</sub>A, 99%, Acros), sodium L-ascorbate (NaHA, 99%, Acros), and reference gas (1% and 5% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, Air Liquide) were purchased from commercial suppliers. All reagents and solvents were used as received. Purification of water (15.0 MΩ cm, 24 °C) was performed with a milli-Q system (Purelab option, Elga).

[Co<sup>III</sup>(CR14)(Cl)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>) (**1**), [Co<sup>III</sup>(CR14)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (**1-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>**), [Ni<sup>II</sup>(CR)(Cl)<sub>2</sub>] (CR = 2,12-dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo(11.3.1)-heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaene) were synthesized according to literature procedures.<sup>1</sup>

### I.2 Apparatus and softwares

#### I.2.a. Analyses

##### I.2.a.i) <sup>1</sup>H NMR spectroscopy

<sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a Bruker 400 MHz spectrometer. Chemical shifts <sup>1</sup>H RMN are referenced relative to residual protium in deuterated acetonitrile (CD<sub>3</sub>CN d = 1.94 ppm). <sup>1</sup>H NMR spectra were performed within the ICMG Chemistry Nanobio Platform, Grenoble.

##### I.2.a.ii) EPR spectroscopy.

The X-Band EPR spectra were recorded on a Bruker EMX, equipped with a Bruker ER-4102 ST cavity at 100K and a Bruker ER-4116 DM cavity at 13K. The simulations were performed using the Bruker XSophe software (version 1.1.4).

##### I.2.a.iii) Mass spectrometry

Electrospray ionisation mass spectrometry (ESI-MS) analyses were performed on a Esquire 3000+ (Bruker Daltonics) ion trap spectrometer equipped with a electrospray ion source. The sample was analyzed in the positive mode.

### 1.2.a.iv) Elemental analysis

Elemental analyses were carried out with a C, H, N analyser (VCA-CNRS)

### 1.2.a.v) UV-Visible spectra

The UV-visible absorption spectra were recorded at ambient temperature on a Cary 300 UV-Vis Spectrophotometer Perkin Elmer Lambda 950 UV-vis-near-IR spectrophotometer. The optical pathlength of the cell was chosen to obtain an absorbance within the linear zone of the Beer-Lambert law.

### 1.2.b. Electrochemistry.

The electrochemical measurements were performed under argon atmosphere at room temperature using an EG&G model 173 potentiostat/galvanostat equipped with a PAR model universal programmer and a PAR model 179 digital coulometer. A standard three-electrode electrochemical cell was used.

When CH<sub>3</sub>CN was used as solvent, measurements were performed in a dry glove-box, and potentials were referred to an Ag/0.01 M AgNO<sub>3</sub> reference electrode in CH<sub>3</sub>CN using 0.1 M electrolyte ([Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> in Chapters II, III, IV and [Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> in Chapter V). Potentials referred to the Ag/AgNO<sub>3</sub> system can be converted to the ferrocene/ferricinium couple by subtracting 87 mV, to the saturated calomel electrode (SCE) by adding 298 mV or to the normal hydrogen electrode (NHE) by adding 548 mV. The auxiliary electrode was a Pt wire in CH<sub>3</sub>CN + 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub> in Chapters II, III and IV or in CH<sub>3</sub>CN + 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N]BF<sub>4</sub> in Chap V.

When H<sub>2</sub>O was used as solvent, the solution was degassed by argon bubbling before each scan, potentials were referred to an Ag/AgCl (KCl 3.0 M) reference electrode in H<sub>2</sub>O using as electrolyte 0.1 M NaNO<sub>3</sub> except in Chapters IV part II.4. where 1.1 M H<sub>2</sub>A/NaHA was used. Potentials referred to the Ag/AgCl system can be converted to the saturated calomel electrode (SCE) by subtracting 32 mV or to the normal hydrogen electrode (NHE) by adding 210 mV. The auxiliary electrode was a Pt wire in H<sub>2</sub>O + 0.1 M NaNO<sub>3</sub>.

In all experiments, the working electrode, polished with 2 μm diamond paste (MecaprexPresi), was a carbon vitreous disk (3 mm in diameter) and the potential scan rate was 100 mVs<sup>-1</sup> ( $E_{p_a}$ , anodic peak potential;  $E_{p_c}$ , cathodic peak potential;  $E_{1/2} = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$ ;  $\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c}$ ). Exhaustive electrolyses were carried out on a reticulated vitreous carbon electrode 60 PPI (the electrosynthesis Co. Inc.) three-dimensional meshes (1.8 cm x 0.7 cm x 0.4 cm). Progress of electrolysis was followed by the change in UV-Vis spectra with a MCS 501 UV-NIR (Carl Zeiss) spectrophotometer equipped with an automatic shutter. The light sources are halogen (CLH 500 20 W) and deuterium lamps (CLD 500) with optic fibers (041.002-UV SN 012105), 1 mm path-length cell.

## II. Synthesis

### II.1 Synthetic procedures

**[Zn<sup>II</sup>(CR14)(Cl)](PF<sub>6</sub>).** 2,6-Diacetylpyridine (686 mg, 4.20 mmol) was dissolved in a 1:1 mixture of ethanol (60 mL) and water (60 mL) and stirred at 40°C until the complete dissolution of the starting material. The solution was stirred at 50°C for 10 minutes and an ethanol solution (40 mL) containing ZnCl<sub>2</sub> (573 mg, 4.20 mmol) was added. Then bis(3-aminopropyl)amine (0.59 mL, 4.20 mmol) was added dropwise during 25 min. One drop of glacial acetic acid was added to the cloudy solution and the crude mixture was stirred at 70°C overnight under N<sub>2</sub>. After cooling to room temperature, the addition of one equivalent of NaPF<sub>6</sub>, led to the formation of a white precipitate which was filtered off and washed with diethyl ether. Single crystals of [Zn(CR)Cl](PF<sub>6</sub>) suitable for X-Ray diffraction were obtained by slow diffusion of diisopropyl ether in an acetonitrile solution of the complex (2.25 g, 88.7 %).

Anal. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>PZn: C, 35.74; H, 4.40; N, 11.12. Found: C, 35.99; H, 4.31; N, 11.31. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = 8.46 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.17 (dt, J = 13.2 and 3.2 Hz, 2H), 3.81 (t, J = 12.8 Hz, 2H), 3.27 (dd, J = 11.6 and 12.8 Hz, 2H), 3.09-3.01 (m, 3H), 2.512 (s, 3H), 2.508 (s, 3H), 2.21-2.14 (m, 2H), 1.69-1.58 (m, 2H). IR (cm<sup>-1</sup>): 3449, 3240, 2939, 1649, 1586, 1437, 1380, 1361, 1273, 1261, 1243, 1203, 1079, 1057, 1038, 905, 837, 795, 639, 558. ESI-MS: m/z (%) 356.9 (100) [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (M = [Zn<sup>II</sup>(CR)Cl](PF<sub>6</sub>)), 161.1 (7) [M-Cl-PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>.

**[Co(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>(2).** 2,6-diacetylpyridine (686 mg, 4.2 mmol) was dissolved in ethanol (8.4 mL) at 40°C, under stirring. To this solution was then added a solution of CoCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (1 g, 4.2 mmol) in distilled water (4.2 mL), leading to a pink solution which was warmed at 50°C. After few minutes, triethylenetetraamine (0.63 mL, 4.2 mmol) was added and the color of the solution turned reddish-brown and cloudy. Acetic acid (0.17 mL) was then added to ensure complete dissolution of the triethylenetetraamine. The resulting clear solution was stirred at 75°C under argon for 1 night and then cooled to 0°C. After 15 minutes, orange-red microcrystals formed which were filtered off and washed with diethyl ether (931 mg). The filtrate was then concentrated under reduced pressure and cooled again to 0°C to obtain a second fraction of the orange powder (144.6 mg). Overall yield 48.4%. Anal. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>•5H<sub>2</sub>O (529.32): C, 36.52; H, 6.74; N, 14.20. Found: C, 36.42; H, 6.90; N, 14.24. ESI-MS m/z Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: 367.09 [M-Cl]<sup>+</sup>, 166.06 [M-2Cl]<sup>2+</sup>. Found: 367.0 [M-Cl]<sup>+</sup>, 166.2 [M-2Cl]<sup>2+</sup>. 20 mg of the orange powder was dissolved in water (3 mL) and slow evaporation of this solution under air led to the formation of single crystals of [Co(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O (2•4H<sub>2</sub>O) suitable for X-ray diffraction.

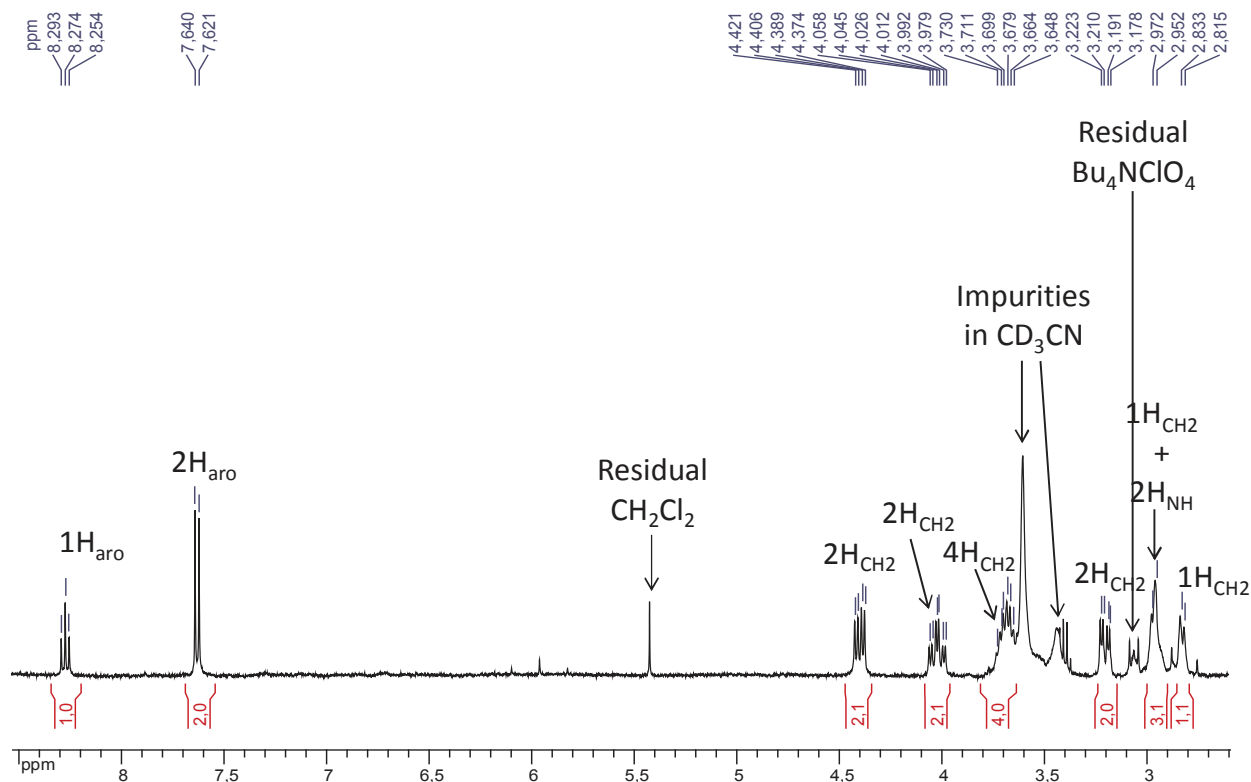
**[Fe(CR15)(X)<sub>2</sub>](Y)<sub>2</sub> (X = Cl or X = H<sub>2</sub>O and Y = Cl) (3).** The synthesis was performed under argon atmosphere in a glove box. FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O (500 mg, 2.51 mmol) was dissolved in a mixture of water (7.5 mL) and methanol (25 mL) leading to a red solution. 2,6-diacetylpyridine (410 mg, 2.51 mmol), triethylenetetraamine (0.38 mL, 2.51 mmol) and methanol (25 mL) were added to the solution,

which turned dark blue. After stirring at 70°C for 15 h, the dark blue solution was cooled at room temperature and the remaining red solid of iron chloride filtered off. The filtrate was evaporated to dryness affording a dark blue powder which was washed with diethyl ether (697 mg, yield, 52.1%). Anal. Calcd for  $C_{15}H_{23}Cl_2FeN_5 \cdot 5.3H_2O \cdot 0.9CH_3CN$  (532.554 g/mol): C, 37.89; H, 6.87; N, 15.52. Found: C, 37.8; H, 6.58; N, 15.6. ESI-MS  $m/z$  Calcd for  $C_{15}H_{23}Cl_2FeN_5$ : 399.07  $[M]^+$ , 363.1  $[M-H-Cl]^+$ , found: 399.1  $[M]^+$ , 363.2  $[M-H-Cl]^+$ .

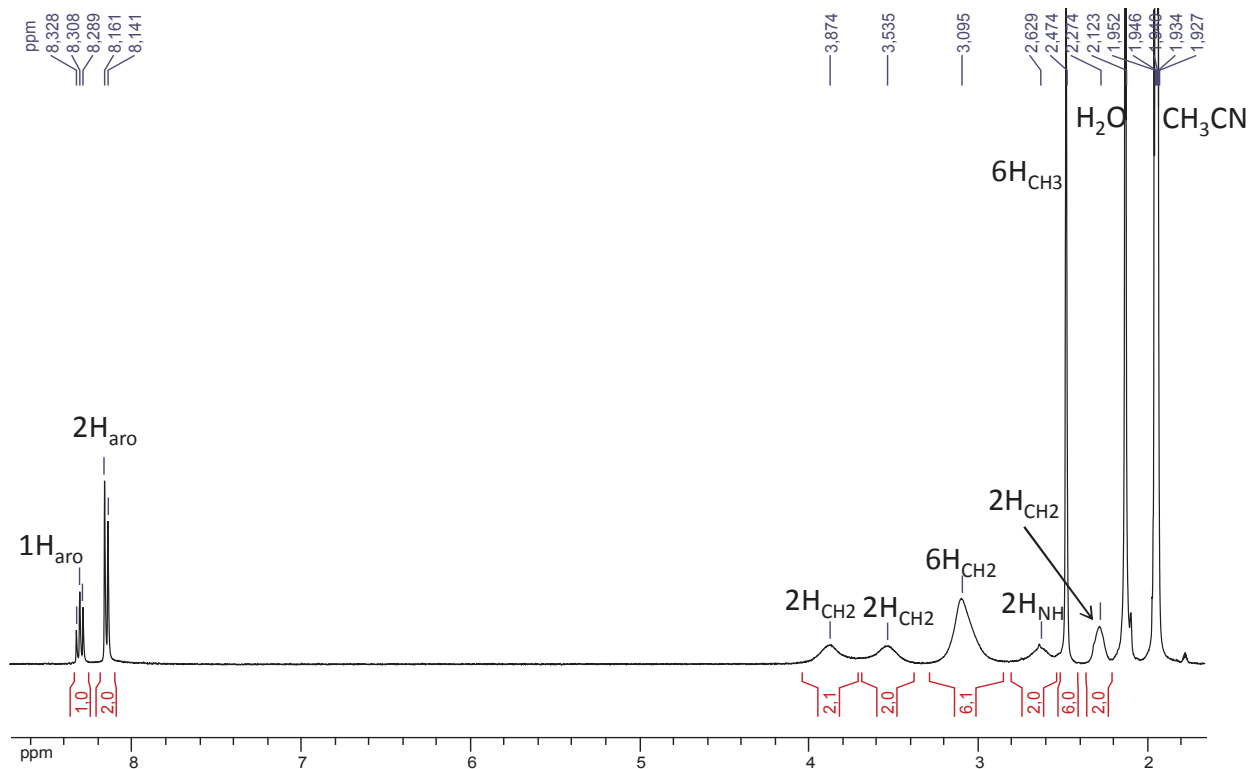
**[Mn(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (4).** To a solution of Mn(OAc)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O (1 g, 4.08 mmol) in water (200 mL) was added a solution of 2,6-diacetylpyridine (608 mg, 4.08 mmol) in MeOH (200 mL). The resulting mixture was stirred at 55°C to ensure the complete dissolution of the 2,6-diacetylpyridine. Two drops of acetic acid were added and the solution was warmed at 70°C for 30 minutes. Triethylenetetraamine (0.54 mL, 3.6 mmol) was then added and the resulting mixture was refluxed for 16h leading to an orange solution. After the addition of 2 equivalents of [NH<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>, the solution was concentrated under reduced pressure until precipitation of bright orange microcrystals of [Mn(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, which were filtered off, washed with diethyl ether and dried under vacuum (760 mg). The filtrate was concentrated again under reduced pressure to give a second fraction of [Mn(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> which was filtered off, washed with diethyl ether and dried under vacuum (430 mg). Overall yield 43.8%. Anal. Calcd for  $C_{15}H_{27}F_{12}MnN_5O_2P_2 \cdot 0.63H_2O$  (665.667 g/mol): C, 27.06; H, 4.28; N, 10.52. Found: C, 27.06; H, 4.30; N, 10.68. ESI-MS  $m/z$  Calcd for  $C_{15}H_{27}MnN_5O_2$ : 364.15  $[M]^+$ , 346.14  $[M-H_2O]^+$ , 164.07  $[M-2H_2O]^{2+}$ ; found : 363.2  $[M]^+$ , 347.2  $[M-H_2O]^+$ , 164.1  $[M-2H_2O]^{2+}$ . Single crystals of {Mn(CR15)(MeCN)<sub>2</sub>}(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> were obtained by slow diffusion of isopropyl ether into an acetonitrile solution of the complex.

**{[Zn(CR15)(Cl)](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>} (5).** ZnCl<sub>2</sub> (573 mg, 4.2 mmol) was dissolved in a mixture of water (60 mL) and ethanol (60 mL) under stirring of the solution at 40°C. The temperature was increased to 50°C for 10 minutes and a solution of 2,6-diacetylpyridine (686 mg, 4.2 mmol) in ethanol (40 mL) was added, leading to a colorless solution. After 10 minutes of stirring at 70°C, triethylenetetraamine (0.63 mL, 4.2 mmol) was added dropwise. Acetic acid was then added and the resulting solution was stirred for 17h at 70°C. A slight excess of NaPF<sub>6</sub> was added (756 mg, 4.5 mmol) and the mixture was concentrated under reduced pressure until precipitation of a bright white powder corresponding to {[Zn(CR15)(Cl)](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>} which was filtered off, washed with diethyl ether and dried under vacuum (1.22 g). The filtrate was concentrated again until 10 mL to give a second fraction of {[Zn(CR15)(Cl)](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>} (272.6 mg). Overall yield 64%. Anal. Calcd for  $C_{15}H_{23}ClF_6N_5PZn \cdot 2H_2O$  (555.213 g/mol): C, 32.45; H, 4.90; N, 12.61. Found: C, 32.45; H, 4.93; N, 12.73. ESI-MS  $m/z$  Calcd for  $C_{15}H_{23}ClF_6N_5PZn$ : 372.09  $[M-PF_6]^+$ , 168.56  $[M-Cl-PF_6]^{2+}$ . Found: 372.2  $[M-PF_6]^+$ , 168.6  $[M-Cl-PF_6]^{2+}$ . <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = 8.3 (t, J = 8Hz, 1H, H<sub>aro</sub>), 8.15 (d, J = 8Hz, 2H, H<sub>aro</sub>), 3.87 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.54 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.10 (br s, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.63 (br s, 2H, NH), 2.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>). Single crystals of {[Zn(CR15)(Cl)](PF<sub>6</sub>)•CH<sub>3</sub>CN}<sub>n</sub> were obtained by slow diffusion of isopropyl ether into an acetonitrile solution of the complex.

II.2  $^1\text{H}$  NMR Data



**Figure S1** :  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  + 0.1 M  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  of a 1 mM solution of  $[\text{Co}(\text{CR}15)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  (2) after an exhaustive reduction at -1.5 V *vs*  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  leading to the formation of the  $\text{Co}^{\text{I}}$  species.



**Figure S2** :  $^1\text{H}$  NMR spectrum (400 MHz) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  of  $\{[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CR}15)\text{Cl}](\text{PF}_6)\}_n$  (5).

## II.3 X-ray structure determination

Single-crystal diffraction data were collected on an Oxford-Diffraction XCalibur S Kappa geometry diffractometer (MoK $\alpha$  radiation, graphite monochromator,  $\lambda$  0.71073 Å). The CrysAlisPro program package (Agilent Technologies, Version 1.171.36.20) was used for data collection cell refinements and data reductions. An absorption correction (CrysAlisPro) was applied to the data. The molecular structure was solved by charge flipping method (superflip)<sup>2</sup> and refined on F<sup>2</sup> by full matrix least-squares techniques using SHELXTL package.<sup>3</sup> For [Zn(CR14)(Cl)](PF<sub>6</sub>), [Co(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and {[Zn(CR15)Cl](PF<sub>6</sub>)<sub>*n*</sub>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>*n*</sub>}, and all non-hydrogen atoms were refined anisotropically and hydrogen atoms were placed on ideal position and refined isotopically. CCDC 1060950 contains the supplementary crystallographic data for [Zn(CR14)(Cl)](PF<sub>6</sub>).

**Table S1** : Crystallographic data of the complex [Zn(CR14)(Cl)]PF<sub>6</sub> in Chapter III.

	[Zn(CR14)(Cl)](PF <sub>6</sub> )
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>4</sub> PZn
Formula weight	504.16
Colour, shape	Translucent, colourless, plate
Crystal size, mm	1.15x0.49x0.10
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> , Å	33.0317(18)
<i>b</i> , Å	8.7342(4)
<i>c</i> , Å	13.7496(7)
$\alpha$ , deg.	90.00
$\beta$ , deg.	90.00
$\gamma$ , deg.	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3966.9(3)
<i>Z</i>	8
<i>T</i> , K	150(2)
$\rho$ (calc), Mg/m <sup>3</sup>	1.688
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.517
$\theta$ range, deg.	3.818 to 31.142
No. of rflcn/obsv	14459/9458
GooF	1.053
<i>R</i> 1	0.0559
<i>wR</i> 2	0.0931



**Table S2** : Selected bond lengths and angles of the complex [Zn(CR14)(Cl)]PF<sub>6</sub> described in Chapter III.

Bond	Length (Å)	Bond	Angle (°)
Zn(1) – Cl(1)	2.2418(12)	Cl(1) – Zn(1) – N(1)	107.57(11)
Zn(1) – N(1)	2.049(4)	Cl(1) – Zn(1) – N(2)	102.43(10)
Zn(1) – N(2)	2.125(4)	Cl(1) – Zn(1) – N(3)	120.78(11)
Zn(1) – N(3)	2.041(3)	Cl(1) – Zn(1) – N(4)	102.74(10)
Zn(1) – N(4)	2.139(3)	N(1) – Zn(1) – N(2)	95.45(14)
C(4) – N(2)	1.267(5)	N(2) – Zn(1) – N(3)	75.83(14)
C(10) – N(4)	1.276(5)	N(3) – Zn(1) – N(4)	75.46(14)
		N(4) – Zn(1) – N(1)	94.38(14)
Zn(2) – Cl(2)	2.2455(12)	Cl(2) – Zn(2) – N(21)	105.83(12)
Zn(2) – N(21)	2.034(4)	Cl(2) – Zn(2) – N(22)	104.54(10)
Zn(2) – N(22)	2.145(4)	Cl(2) – Zn(2) – N(23)	118.02(11)
Zn(2) – N(23)	2.023(3)	Cl(2) – Zn(2) – N(24)	100.73(11)
Zn(2) – N(24)	2.133(4)	N(21) – Zn(2) – N(22)	95.29(15)
C(24) – N(22)	1.280(6)	N(22) – Zn(1) – N(23)	75.80(15)
C(30) – N(24)	1.271(5)	N(23) – Zn(1) – N(24)	76.51(15)
		N(24) – Zn(1) – N(21)	94.93(16)

**Table S3** : Crystallographic data of the complexes [Co(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub> (**2**), [Mn(CR15)(MeCN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**4**) and {[Zn(CR15)(Cl)](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>} (**5**) described in Chapter IV.

	2·4H <sub>2</sub> O	4	5·(CH <sub>3</sub> CN) <sub>n</sub>
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> ClF <sub>12</sub> N <sub>7</sub> P <sub>2</sub> Mn	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>5</sub> PZn
Formula weight	511.31	700.37	560.23
Colour, shape	Translucent, Intense orange	Translucent, Intense orange needles	Translucent, Colourless needles
Crystal size, mm	0.500x0.100x0.100	0.766x0.219x0.086	0.511x0.132x0.098
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>F</i> <i>d d d'</i>
<i>a</i> , Å	10.9613(4)	16.1552(13)	18.8135(9)
<i>b</i> , Å	8.5031(3)	10.1398(10)	22.1432(10)
<i>c</i> , Å	24.5529(12)	17.5052(13)	44.270(2)
α, deg.	90	90	90
β, deg.	96.025(4)	97.454(7)	90
γ, deg.	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2275.83(17)	2845.1(4)	18442.4(16)
<i>Z</i>	4	4	32
<i>T</i> , K	150(2)	150(2)	150(2)
ρ(calc), Mg/m <sup>3</sup>	1.492	1.635	1.614
μ, mm <sup>-1</sup>	1.029	0.679	1.316
θ range, deg.	3.372 to 32.013	3.5800 to 25.6070	3.5070 to 29.5030
No. of rflcn/obsv	14034/6905	12110/5790	15160/6888
GooF	1.019	1.002	1.013
<i>R</i> 1	0.0335	0.0739	0.0433
<i>wR</i> 2	0.0694	0.1592	0.0824



**Table S4** : Selected bond lengths and angles of the complexes [Co(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](Cl)<sub>2</sub> (**2**), [Mn(CR15)(MeCN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**4**) and {[Zn(CR15)(Cl)](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>} (**5**).

2·4H <sub>2</sub> O			
Co(1) - O(1)	2.1625(12)	O(1) -Co(1) -O(2)	175.37(5)
Co(1) - O(2)	2.1565(11)	O(1) -Co(1) - N(1)	92.10(5)
Co(1) - N(1)	2.1805(13)	O(1) -Co(1) - N(2)	88.43(5)
Co(1) - N(2)	2.2297(13)	O(1) -Co(1) - N(3)	96.27(5)
Co(1) - N(3)	2.2664(14)	O(1) -Co(1) - N(4)	88.28(5)
Co(1) - N(4)	2.2315(13)	O(1) -Co(1) - N(5)	90.53(5)
Co(1) - N(5)	2.2334(12)	N(1) -Co(1) - N(2)	70.29(5)
N(2) - C(6)	1.269(2)	N(2) -Co(1) - N(3)	71.72(5)
N(5) - C(13)	1.265(2)	N(3) -Co(1) - N(4)	75.02(5)
		N(4) -Co(1) - N(5)	73.08(5)
		N(5) -Co(1) - N(1)	70.59(5)
5·(CH <sub>3</sub> CN) <sub>n</sub>			
Zn(1) - Cl(1)	2.4662(3)	Cl(1) -Zn(1) -Cl(2)	175.21(2)
Zn(1) - Cl(2)	2.4652(3)	Cl(1) -Zn(1) - N(1)	92.63(5)
Zn(1) - N(1)	2.2239(19)	Cl(1) -Zn(1) - N(2)	90.57(5)
Zn(1) - N(2)	2.2680(18)	Cl(1) -Zn(1) - N(3)	83.99(5)
Zn(1) - N(3)	2.2321(19)	Cl(1) -Zn(1) - N(4)	91.96(5)
Zn(1) - N(4)	2.282(2)	Cl(1) -Zn(1) - N(5)	90.41(5)
Zn(1) - N(5)	2.2798(19)	N(1) -Zn(1) - N(2)	69.64(6)
N(2) - C(6)	1.258(3)	N(2) -Zn(1) - N(3)	73.33(7)
N(5) - C(13)	1.262(3)	N(3) -Zn(1) - N(4)	75.67(7)
		N(4) -Zn(1) - N(5)	72.01(7)
		N(5) -Zn(1) - N(1)	69.80(7)
4			
Mn(1) - N(21)	2.311(4)	N(21)-Mn(1)-N(22)	177.97(2)
Mn(1) - N(22)	2.356(4)	N(21)-Mn(1)-N(1)	90.04(2)
Mn(1) - N(1)	2.262(5)	N(21)-Mn(1)-N(2)	89.80(2)
Mn(1) - N(2)	2.292(5)	N(21)-Mn(1)-N(3)	86.46(2)
Mn(1) - N(3)	2.295(5)	N(21)-Mn(1)-N(4)	95.51(2)
Mn(1) - N(4)	2.317(5)	N(21)-Mn(1)-N(5)	88.48(2)
Mn(1) - N(5)	2.284(5)	N(1)-Mn(1)-N(2)	69.56(2)
N(2) - C(6)	1.286(7)	N(2)-Mn(1)-N(3)	73.42(2)
N(5) - C(13)	1.274(7)	N(3)-Mn(1)-N(4)	75.15(2)
		N(4)-Mn(1)-N(5)	73.19(2)
		N(5)-Mn(1)-N(1)	69.41(2)

## II.4 DFT calculations.

Theoretical calculations were performed with the ORCA program package. Geometry optimizations was performed by using the GGA functional BP86<sup>2-4</sup> in combination with the TZV/P<sup>5</sup> basis set for all atoms except the metal center (triply polarized core property basis set CP(PPP)). Resolution of the identity (RI) approximation was used in the Split-RI-J variant<sup>6</sup> with the appropriate Coulomb fitting sets.<sup>7</sup> The integration grids were typically Grid4 in ORCA convention (increased grid (Grid5) was used in some instances), in combination with tight SCF convergence criteria. Solvent effects were accounted within the framework of the conductor like

screening (COSMO) dielectric continuum approach (H<sub>2</sub>O for the Co(III) and Co(II) complexes, CH<sub>3</sub>CN for the reduced forms).<sup>8</sup> The single-point energy calculations were carried out by using the B3LYP<sup>9,10</sup> functional together with the TZV/P<sup>5</sup> basis set. Optical properties were computed by using the hybrid functional B3LYP<sup>9,10</sup> in combination with the TZV/P<sup>5</sup> basis set. Electronic excitations were calculated by time-dependent DFT (TD-DFT)<sup>11-13</sup> by using the Tamm-Dancoff approximation.<sup>14,15</sup> In order to optimize the computational cost the RI approximation<sup>16</sup> was used. 30 excited states were calculated in each case, with a maximal dimension of expansion space that is at least 8-times the number of roots.

### III. Hydrogen production

#### III.1 General procedure for photocatalytic hydrogen generation.

##### III.1.a. Procedure used in the chapters II-IV

A 5 mL graduated flask was charged with the photosensitizer weighted as a solid, and an appropriate volume of a catalyst solution (~ 0.4 mM, checked by UV-Vis) in H<sub>2</sub>O was added to obtain the desired concentration of catalyst. After diluting up to the final volume of 5 mL with H<sub>2</sub>O, the concentration of the PS was checked by UV-Vis. The solution was then transferred in a homemade glass tube with a diameter of 2 cm fused with a round bottom flask (head space volume of 175 mL) containing the NaHA/H<sub>2</sub>A couple and a magnetic stirrer (volume < 0.1 mL). The appropriate pH was obtained by varying the relative concentrations of NaHA/H<sub>2</sub>A, while maintaining the total concentration at 1.1 M as described in table S5. The tube was sealed with a rubber septum, protected from light with aluminium foil and the solution was degassed for 30 min by argon bubbling.

In Chapter II, for experiments using high concentration of catalyst of 1 × 10<sup>-4</sup> M, 5 × 10<sup>-5</sup> M and 1 × 10<sup>-5</sup> M, Schlenk tubes of a total volume of 28.5 mL (head space volume of 23.5 mL) were used, while for the experiments using a lower concentration of catalyst, a tube with a volume of 12.5 mL (head space volume of 7.5 mL) were used.

In Chapters III and IV, a glass tube of a total volume of 180 mL (head space volume = 175 mL) was used for all concentrations.

Continuous irradiation was performed at 298 K under stirring with a xenon lamp (150 W, Hamamatsu L8253, type LC8-03) equipped with a 400–700 nm large band filter which was placed 4 cm from the sample ( $P = 40\text{--}45 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). The amount of hydrogen evolved was quantified from an analysis of the gas mixture in the headspace of the glass tube (sampling of 100 μL of gas) by gas chromatography (Perkin Elmer Autosystem XL Gas Chromatograph equipped with a 5 Å molecular sieve column (oven temperature = 303 K) and a thermal conductivity detector (TCD)), which uses argon as a carrier gas. Prior to each experiment, GC/TCD calibration was carried out by using two samples of the reference gas (1% and 5% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>).

**Table S5 :** Concentrations (and corresponding masses) of a 5 mL solution of ascorbic acid (H<sub>2</sub>A) and sodium ascorbate (NaHA) at different pH. Total concentration of 1.1 M.

pH	[H <sub>2</sub> A]	[NaHA]
3.0	1.00 M (881 mg)	0.1 M (99 mg)
4.0	0.55 M (484 mg)	0.55 M (545 mg)
4.5	0.26 M (232 mg)	0.84 M (828 mg)
5.0	0.10 M (88 mg)	1.00 M (991 mg)
5.5	0.03 M (30 mg)	1.07 M (1.06 g)
6.0	0.01 M (10 mg)	1.09 M (1.08 g)

### III.1.b. Procedure modification for Chapter V

As we explained in Chapter V, we decided to decrease the concentration of NaHA/H<sub>2</sub>A from 1.1 M to 0.1 M in order to limit the formation of the dehydroascorbic acid, which inhibits the catalysis. The procedure is very similar to what we described above, except that instead of using H<sub>2</sub>O to dissolve the catalyst and the PS, we used a 1 M acetate buffer. The buffer was obtained by mixing appropriate amounts of acetic acid and sodium acetate depending on the desired pH, as summarized in table S6. The amount of the NaHA/H<sub>2</sub>A couple present in the glass tube was also decreased to a total concentration of 0.1 M as described in table S7. A tube of a total volume of 169,5 mL was used for all concentrations. All the other conditions were identical to those we described above

**Table S6 :** Concentrations (and corresponding masses/volumes) of an 1 M aqueous acetate buffer solution.

pH	NaOAc	AcOH
3.0	0.02 M (7 mg)	0.98 M (281 μL)
4.0	0.15 M (62 mg)	0.85 M (243 μL)
4.5	0.36 M (148 mg)	0.64 M (183 μL)
5.0	0.64 M (263 mg)	0.36 M (103 μL)
6.0	0.95 M (388 mg)	0.05 M (15 μL)

**Table S7 :** Concentrations (and corresponding masses) for a 5 mL aqueous solution of ascorbic acid (H<sub>2</sub>A) and sodium ascorbate (NaHA) at different pH (total concentration of NaHA and H<sub>2</sub>A= 0.1 M).

pH	NaHA	H <sub>2</sub> A
3.0	9mM (9 mg)	91mM (80 mg)
4.0	50mM (50 mg)	50mM (44 mg)
4.5	76mM (75 mg)	24mM (21 mg)
5.0	91mM (90 mg)	9mM (8 mg)
6.0	99mM (98 mg)	1mM (1 mg)

### III.2 Determination of the turnover number (TON).

The number of moles ( $n_{H_2}$ ) and the volume ( $V_{H_2}$ ) of hydrogen produced was calculated according to the following Equations S1 and S2, respectively:

$$n_{H_2} (mol) = \frac{\text{Detected peak area}}{\text{Calibration peak area}} \times 0.01 \times \frac{\text{Headspace volume [L]}}{24.5 [L mol^{-1}]} \quad (S1)$$

$$V_{H_2}(L) = \frac{\text{Detected peak area}}{\text{Calibration peak area}} \times 0.01 \times \text{Headspace volume [L]} \quad (\text{S2})$$

where 0.01 is the reference percentage of H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (corresponding to 1% of H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) which is linked to the calibration peak area, 24.5 Lmol<sup>-1</sup> is the molar volume of an ideal gas at a temperature of 298.15 K and pressure of 101325 Pa. For all experiments, the overpressure in the tube (headspace volume 175 mL in Chapters II, III and IV; 164.5 mL in Chapter V) due to the hydrogen produced was regarded as small, since the total amount of hydrogen produced did not exceed 12.5 mL.

The turnover number related to the catalyst (TON<sub>Cat</sub>) was calculated according to the following Equation S3:

$$TON_{Cat} = \frac{n_{H_2}}{n_{Cat}} \quad (\text{S3})$$

where  $n_{H_2}$  is the number of moles of hydrogen produced, and  $n_{Cat}$  is the number of moles of catalyst initially present in solution. We consider that one mole of catalyst gives 1 mole of H<sub>2</sub>.

The turnover number related to the photosensitizer (TON<sub>PS</sub>) was calculated according to the following Equation S4:

$$TON_{PS} = \frac{2 \times n_{H_2}}{n_{PS}} \quad (\text{S4})$$

where  $n_{PS}$  is the number of moles of photosensitizer initially present in solution. We consider that two moles of photosensitizer give 1 mole of H<sub>2</sub>.

### III.3 Mercury poisoning experiments

Colloidal cobalt can be catalytically active for the reduction of protons into hydrogen.<sup>17</sup> To exclude the formation of such particles that could result from the decomposition of the cobalt molecular catalysts, *i.e.* [Co(CR)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, [Co(CR15)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [Co(N4Py)(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup>, in the course of the photocatalytic, a mercury poisoning test was performed. Mercury is known to form amalgam with colloidal metal or to adsorb to nanoparticle of metal catalysts<sup>18</sup> and mercury poisoning has been reported for cobalt colloids.<sup>19</sup> A drop of mercury was added to the catalytic solution of NaHA/H<sub>2</sub>A and the appropriate catalyst as defined in each chapter (see above). This mixture was stirred and degassed by argon bubbling during 30 min. Then the sample was irradiated under vigorous stirring and the H<sub>2</sub> production analysed under the same conditions as the classical photocatalytic experiment.

## IV. Photophysics

### IV.1 Stern-Volmer plot

All the emission spectra were recorded on a Fluoromax-4 spectrofluorimeter (Horiba Scientific) at room temperature with a 1 cm path length quartz cuvette.

### IV.2 Calculation of quantum yield of $\text{Ru}^{\text{I}}$ formation (Chapter III)

The quantum yield of formation of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\cdot^+)]^+$  (denoted  $\text{Ru}^{\text{I}}$ ) can be determined from experimental transient absorption data obtained for the solution containing  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $\text{Ru}$ ) (0.13 mM) in the absence and in the presence of NaHA (0.55 M) and  $\text{H}_2\text{A}$  (0.55 M). The quantum yield  $\Phi$  is found by means of the comparative method, using the equation (S5) and knowing that  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  can serve as reliable actinometer.<sup>20,21</sup>

$$\phi_x = \frac{\Delta A_x \Delta \varepsilon_{ref}}{\Delta \varepsilon_x \Delta A_{ref}} \phi_{ref} \quad (\text{S5})$$

where  $x$  is the unknown value, here  $\text{Ru}(\text{I})$ , and  $^*\text{Ru}$  (*i.e.*  $^3\text{MLCT}$  excited state denoted  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}\cdot^+)]^{2+}$ ) is here the reference species and the quantum yield of  $^*\text{Ru}$  formation is  $\Phi_{ref} = 1$ .<sup>20</sup>

It should be stressed here that variation of absorbance is equal to  $\Delta A_\lambda(t) = A_\lambda(t, \text{ after laser excitation}) - A_\lambda(t < 0, \text{ before laser excitation})$ . This means that  $\Delta \varepsilon$  is a difference between the sum of photo-products and/or excited species and  $\text{Ru}$  excited.

In equation (1)  $\Delta A_{ref} = -0.41$  is the transient absorption value recorded at 450 nm for a deaerated aqueous solution containing  $\text{Ru}$  (0.13 mM) immediately after the nanosecond laser excitation (see Fig. S31, at 10 ns) when the minimum of a depopulation band is reached. In such a system the only one excited species present in the solution is  $^*\text{Ru}$  and the corresponding molar absorption coefficient is  $\Delta \varepsilon_{ref} = (\varepsilon_{450}^{\text{Ru}^*} - \varepsilon_{450}^{\text{Ru}}) = -11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .<sup>22</sup>

On the other hand  $\Delta A_x = 0.12$  is the transient absorption value recorded at 510 nm for a deaerated aqueous solution containing  $\text{Ru}$  (0.13 mM), NaHA (0.55 M) and  $\text{H}_2\text{A}$  (0.55 M) at 400 ns after the laser excitation when the maximum of  $\text{Ru}(\text{I})$  band is reached. It is worthy to notice that in this case the contribution of  $^*\text{Ru}$  is negligible due to its strong quenching (more than 90%) and low absorption in this spectral region.<sup>20</sup> Moreover the ascorbate species formed through reaction with  $^*\text{Ru}$ , presented also in the solution, does not absorb around 510 nm. In consequence only  $\text{Ru}(\text{I})$  with molar absorption coefficient of  $15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  and  $\text{Ru}$  with  $\varepsilon = 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  are taken into account<sup>23</sup> and the resultant molar absorption coefficient at 510 nm is  $\Delta \varepsilon_x = (\varepsilon_{510}^{\text{Ru}(\text{I})} - \varepsilon_{510}^{\text{Ru}}) = 13000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Taking all the above values to equation (1) the quantum yield of  $\text{Ru}(\text{I})$  formation was determined as  $\Phi = 0.25$  (with estimated error  $\pm 0.11$ ).

### IV.2.a. Quenching of $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**Ru**) by $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (**2**) (Chapter IV)

Emission spectra of **Ru** (0.01 mM) were recorded in a deaerated aqueous solution (0.1 M acetate buffer at pH 4.5) containing  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  at different concentrations (0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.8 and 2.4 mM). The lifetime of **Ru**<sup>\*</sup> ( $\tau$ ) in presence of the catalyst, estimated from the fitting of the decay of **Ru**<sup>\*</sup> luminescence at 610 nm, were used to calculate the  $\tau_0/\tau$  value to trace the Stern Volmer plot;  $\tau_0$  is the lifetime of **Ru**<sup>\*</sup> alone ( $\tau_0 = 581$  ns). The quenching of **Ru**<sup>\*</sup> by  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  was estimated to be  $7.04 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

### IV.2.b. Quenching of $\text{TATA}(\text{EE})_3$ (**TATA**<sup>+</sup>) by $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR14})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (**1**)

The Stern-Volmer experiments were carried out with a deaerated aqueous solution (0.1 M acetate buffer at pH 4.0) containing **TATA**<sup>+</sup> (0.01 mM) in presence of NaHA (0; 0.3; 0.71; 1.41; 1.81 mM) or the Co<sup>II</sup> form of  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (0; 0.06; 0.08; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3 mM).  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  was generated by an exhaustive electrolysis at  $E = -0.2 \text{ V} / \text{SCE}$  of a solution of  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (0.5 mM) in  $\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ M LiClO}_4$ . The lifetimes of **TATA**<sup>\*</sup> ( $\tau$ ) in presence of  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  or HA<sup>-</sup>, estimated from the fitting of the decay of **TATA**<sup>\*</sup> luminescence at 576 nm, were used to calculate the  $\tau_0/\tau$  value to trace the Stern Volmer plot;  $\tau_0$  is the lifetime of **TATA**<sup>\*</sup> alone ( $\tau_0 = 14$  ns). The quenching of **TATA**<sup>\*</sup> by  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  was estimated to be  $1.23 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and the quenching of **TATA**<sup>\*</sup> by HA<sup>-</sup> was estimated to be  $3.59 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

## IV.3 Nanosecond transient absorption spectroscopy

### IV.3.a. Systems using $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ as PS

Nanosecond transient absorption experiments were performed by the team of Michel Sliwa at Université Lille 1 using a laser flash photolysis apparatus. Excitation pulses (460 nm, fwhm 4 ns, 1 mJ, 0.5 Hz) were provided by a 10-Hz Nd:YAG laser (Continuum Surelite II) coupled to an OPO (Continuum Panther EX OPO) and SH05 shutter (Thorlabs). The probe light was provided by a pulsed Xe lamp (XBO 150W/CR OFR, OSRAM). The transmitted light was dispersed by a monochromator (Horiba Jobin-Yvon, iHR320) and analysed with a photomultiplier (R1477-06, Hamamatsu) coupled to a digital oscilloscope (LeCroy 454, 500 MHz). Synchronization of excitation pulses and acquisition time was secured with PCI-6602 8 Channel counter/timer (National Instruments). The experiment was controlled by a homemade software written in LabView environment. The recorded traces were averaged for several pulses and repeated for different wavelengths to reconstruct the spectra afterward. The deconvolutions of the individual decays with experimentally measured instrument response function (IRF) lead to 10 ns time resolution. Single wavelengths as well as global analyses of the transient absorption data were performed using Igor Pro 6.20. Samples were prepared in a glove box under argon atmosphere within a quartz cell (cell width =  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) in an aqueous solution at pH = 4.0 H<sub>2</sub>A 0.55 M and NaHA 0.55 M). In Chapter II, the samples contained only  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**Ru**) ( $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) or a mixture of **Ru** ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) and  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  ( $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). In Chapter III, the samples



were **Ru** alone ( $1.3 \times 10^{-4}$  M) or a mixture of **Ru** ( $1.3 \times 10^{-4}$  M) and  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  ( $2.4 \times 10^{-4}$  M). In Chapter IV, the sample contained a mixture of **Ru** (100  $\mu\text{M}$ ) and  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CR15})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (200  $\mu\text{M}$ ).

#### IV.3.b. System using $\text{TATA}(\text{EE})_3$ as PS.

In the case of the  $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}/\text{TATA}^+ / [\text{Co}(\text{CR})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , the nanosecond transient absorption spectroscopy measurements were performed by Prof. Jérôme Chauvin at Université Grenoble Alpes. Excitation at 532 nm of deaerated aqueous buffer solutions at pH 4.5 containing  $\text{TATA}(\text{EE})_3^{3+}$  (100  $\mu\text{M}$ ) and  $\text{NaHA}/\text{H}_2\text{A}$  (0.1 M) was performed in presence or absence of **1** (200  $\mu\text{M}$ ). Samples were prepared in a glove box under argon atmosphere within a quartz cell (cell width =  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup>). Transient absorption spectra were acquired using a LP 920K system from Edinburgh Instruments. Excitation was carried out from the second-harmonic (532 nm) of a Brilliant-Quantel Nd:YAG Laser at 6 Hz. A Xe 900 pulsed Xenon Lamp is used as probe source. The photons were dispersed using a monochromator, transcribed by a R928 (Hamamatsu) photomultiplier and recorded on a TDS3012C (Tektronix) oscilloscope. Single wavelengths as well as global analyses of the transient absorption data were performed using Igor Pro 6.20.



## References

- (1) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (40), 17544–17552.
- (2) Perdew, J. P. *Phys. Rev., B* **1986**, *34*, 7406.
- (3) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (10), 8822.
- (4) Becke, a. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (5) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (8), 5829.
- (6) Neese, F. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24* (14), 1740–1747.
- (7) Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057–1065.
- (8) Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, No. 5, 799–805.
- (9) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648.
- (10) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. *Phys Rev B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (11) Casida, M. E. In *Recent Advances in Density Functional Methods*, Chong, D. Ed. World Scientific: Singapore 1995.
- (12) Stratmann, R.; Scuseria, G.; Frisch, M. J. *J. Chem.* **1998**, *109* (19), 8218–8224.
- (13) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256* (4–5), 454–464.
- (14) Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302* (5–6), 375–382.
- (15) Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314* (3–4), 291–299.
- (16) Neese, F.; Olbrich, G. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362* (1–2), 170–178.
- (17) Amouyal, E.; Koffi, P. *J. Photochem.* **1985**, *29* (1–2), 227–242.
- (18) Anton, D. R.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **1983**, *2* (6), 855–859.
- (19) Galan, B. R.; Reback, M. L.; Jain, A.; Appel, A. M.; Shaw, W. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (30), 5366–5371.
- (20) Yoshimura, A.; Hoffman, M. Z.; Sun, H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1993**, *70* (1), 29–33.
- (21) Pottier, R. H.; Russell, D. A. Valenzeno R.; Mathis, P.; Douglas, R., Eds. Springer US, D. . P., Ed.; 1991; Vol. 216, pp 45–57.
- (22) Müller, P.; Brettel, K. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11* (4), 632.
- (23) Mulazzani, Q. G.; Emmi, S.; Fuoichi, P. G.; Hoffman2, M. Z.; Venturi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (3), 981–983.



## Résumé :

Les travaux de cette thèse sont centrés sur le développement de systèmes moléculaires en solution homogène pour la production photocatalytique de dihydrogène dans l'eau utilisant des catalyseurs de cobalt à ligands pentadentate tétrapyridinique ou tétra- et pentaaza macrocycliques. Associés au photosensibilisateur et à l'ascorbate comme donneur d'électron sacrificiel, les complexes à ligands macrocycliques présentent d'excellentes performances pour la production d' $H_2$ , bien supérieures à celles des complexes à ligands polypyridiniques en termes d'efficacité et de stabilité, en raison de la grande stabilité de leur état réduit «Co(I)». Enfin,  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  a pu être substitué par un colorant organique très robuste du type triazatriangulénium conduisant à un système photocatalytique encore plus performant. Ces résultats démontrent que les colorants organiques sont une alternative viable aux photosensibilisateurs à base de métaux nobles, même en milieu aqueux acide.

---

**Title :** Molecular systems for photo-induced hydrogen production in water involving cobalt catalysts combined with a ruthenium photosensitizer or an organic dye

---

## Abstract

The work of this manuscript is focused on the design of molecular systems in homogeneous solution for photocatalytic production of molecular hydrogen in water using cobalt catalysts with pentadentate tetrapyridinic and tetra- and pentaaza macrocyclic ligands. In association with  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  as photosensitizer and sodium ascorbate as sacrificial electron donor, the macrocycle based catalysts display high performances for  $H_2$  production, far exceeding those of the polypyridine based catalysts, both in terms of activity and stability, because of the stability of their reduced state «Co(I)». Finally,  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  was successfully substituted with a robust organic dye belonging to the triazatriangulenic family, leading to an even more efficient photocatalytic system. These results demonstrate well that organic dyes are a truly efficient alternative to noble metal based photosensitizers, even in acidic aqueous medium.